



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

GRADO EN INGENIERÍA MECÁNICA

DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA

PROYECTO FIN DE GRADO

ESTUDIO DE ALEACIONES DE TITANIO PULVIMETALÚRGICAS CON ADICIÓN DE Fe Y Cr

Directores:

Leandro Bolzoni

Elena Gordo

Autor:

Enrique Herraiz Lalana

Leganés, Septiembre 2012

Índice de contenidos

Resumen	1
Abstract	2
1. Introducción	3
1.1. El titanio	3
1.1.1. Historia	4
1.1.2. Propiedades básicas	4
1.1.3. Estructura cristalina	5
1.1.4. Tipos de elementos de aleación	6
1.1.5. Clasificación de las aleaciones	8
1.1.6. Transformaciones de fase alfa-beta	9
1.1.7. Aleaciones comerciales	9
1.1.8. Aplicaciones del titanio	11
1.2. Procesado del titanio	19
1.2.1. Consideraciones generales para el procesado del titanio	19
1.2.2. Titanio esponja	20
1.2.3. Lingotes	22
1.2.4. Procesado primario	25
1.2.5. Procesado secundario	27
1.2.6. Procesado por pulvimetalurgia	28
1.2.6.1. Obtención del polvo	28
1.2.6.2. Técnicas para el procesado pulvimetalúrgico	30
1.2.7. Estado del arte	34
2. Motivación y objetivos	35
3. Procedimiento experimental	37
3.1. Planteamiento	37
3.2. Materiales empleados	38
3.3. Diseño del material	39
3.3.1. Selección de los aleantes	39

3.3.2. Diseño de la composición	40
3.4. Mezclado y caracterización de los polvos	41
3.4.1. Preparación de las mezclas	41
3.4.2. Densidad teórica de las mezclas	41
3.4.3. Tamaño de partícula	42
3.4.4. Análisis químico	42
3.5. Estudio del prensado	43
3.5.1. Aspectos generales	43
3.5.2. Densidad en verde	43
3.5.3. Resistencia en verde	44
3.6. Estudio de la sinterización	45
3.6.1. Análisis térmico diferencial	45
3.6.2. Densidad	45
3.6.3. Densificación	46
3.6.4. Variación dimensional	46
3.6.5. Variación de masa	47
3.6.6. Análisis por difracción de rayos x	47
3.6.7. Análisis microestructural	48
3.7. Caracterización mecánica	48
3.7.1. Ensayo de flexión	48
3.7.2. Ensayo de dureza	48
3.7.3. Análisis químico	49
4. Resultados y discusión	51
4.1. Caracterización de los polvos	51
4.1.1. Densidad teórica	51
4.1.2. Tamaño de partícula	53
4.1.3. Análisis químico	54
4.2. Estudio del prensado	55
4.2.1. Análisis de compresibilidad	55
4.2.2. Resistencia en verde	55
4.3. Estudio de la sinterización	56
4.3.1. Análisis térmico diferencial	56

4.3.2. Densidad y densidad relativa	58
4.3.3. Densificación	58
4.3.4. Variación dimensional	59
4.3.5. Variación de masa	60
4.3.6. Análisis por difracción de rayos x	61
4.3.7. Análisis microestructural	62
4.4. Caracterización mecánica	67
4.4.1. Ensayo de flexión	67
4.4.2. Ensayo de dureza	69
4.4.3. Análisis químico	70
4.4.4. Comparación de las propiedades mecánicas	71
5. Conclusiones	75
6. Trabajos futuros	77
7. Referencias	79

Resumen

En este Proyecto Fin de Grado se han diseñado dos aleaciones de titanio para su producción por vía pulvimetalúrgica con el fin de reducir su coste. La optimización de dicho coste posee dos vertientes. Por un lado está la composición que, haciendo uso de un elemento de aleación de bajo coste como es el hierro, permite alcanzar el objetivo fijado. Y por otro lado se encuentra el procesado. El uso de las técnicas pulvimetalúrgicas de prensado en frío y sinterización permite la reducción de etapas de mecanizado, lo que conlleva la disminución de costes.

Se ha utilizado polvo de acero inoxidable como fuente de elementos de aleación. El Fe y el Cr son sus principales constituyentes, pues se trata de un acero inoxidable ferrítico. Puesto que existen estudios previos en los que se ha añadido Fe elemental al Ti, es decir, se han creado aleaciones Ti-Fe, la adición de aceros inoxidables permite estudiar la influencia de la adición de Cr, pudiéndose comparar los resultados con los previos de otras investigaciones, así como con las aleaciones comerciales.

Se han estudiado a fondo las etapas de prensado y sinterización de las aleaciones diseñadas. Para ello se ha analizado la influencia en dichas etapas de algunas variables tales como la temperatura de sinterización y el contenido de hierro de la composición.

El estudio ha revelado que la introducción de adiciones de aleaciones de base hierro de pequeño tamaño favorece el proceso pulvimetalúrgico, y proporciona mejores propiedades mecánicas respecto a los materiales fabricados con adiciones de tamaño grueso.

Se han obtenido aleaciones con contenidos del 5% y del 7% en peso de hierro, encontrando microestructuras bimodales tras la sinterización. Además, no se ha detectado la precipitación de intermetálicos Ti-Fe y se han obtenido resistencias máximas de hasta 1300MPa en materiales sin tratar térmicamente

Este Proyecto Fin de Grado consta de siete capítulos: una introducción en la que se explican tanto las características básicas del Ti como su procesado, el capítulo 2 contiene la motivación y los objetivos que persigue este estudio; el capítulo 3 contiene el procedimiento experimental seguido para la realización del trabajo; el capítulo 4, en el que se muestran y discuten los resultados; el capítulo 5 que contiene las conclusiones finales; el capítulo 6, en el que se indican las posibles líneas de investigación futuras y un último capítulo que recopila todas las referencias bibliográficas incluidas en el texto

Abstract

This PFG aims to design low-cost titanium alloys to be produce by Powder Metallurgy processes. On one hand, the use of low-cost alloying elements as Fe ends on a cost optimization. And, on the other hand, selecting conventional Powder Metallurgy process reduces the number of stages for the manufacturing of the parts and minimizes waste material.

Ferritic stainless steel powder, whose mains contents are Fe and Cr, was used as alloying element. The addition of elemental Fe to Ti to create Ti-Fe alloys has been the subject of much research. The addition of stainless steel allows studying the influence of Cr and compares its results with previous and commercial alloys.

The pressing and sintering stages were studied in detail. To do that, influence of variables such sinter temperature or Fe content were analyzed.

The study revealed that iron base alloys additions with small particle size favors P/M process, and provides improved mechanical properties compared to materials made with large size additions.

Alloys with Fe content of 5%wt and 7%wt were obtained successfully and exhibited bimodal microstructures after sintering. Furthermore, no presence of Ti-Fe intermetallic was detected. Ultimate tensile strength values up to 1300MPa were achieved in materials without heat treatment.

This PFG consists of 8 chapters: an introduction to explain the basic Ti features and its processing, a chapter containing the motivations and objectives of this study, a chapter containing the experimental procedure followed, a chapter that shows and discusses the results, a conclusions chapter, a chapter containing possible future research lines and a chapter that collects all the references included in the text.

1. Introducción

1.1. El titanio

El titanio es el noveno elemento más común y el cuarto metal más abundante, superado tan sólo por el aluminio, el hierro y el magnesio. Desafortunadamente, no se puede encontrar en la naturaleza ni titanio en estado puro ni en grandes cantidades.

Por tanto, es la dificultad y alto coste de extracción y procesado lo que provoca el elevado precio del producto final.

Actualmente, las industrias aeroespacial y aeronáutica son las principales consumidoras de titanio y sus aleaciones demandando la mitad del titanio que se produce. Igualmente se observa un aumento de la demanda del mismo en las áreas de arquitectura, industria química, industria naval, medicina, deporte y generación de potencia.

El hecho de que una sola industria domine el mercado del titanio conlleva que el precio del material dependa de su ciclo económico.

1.1.1. Historia

En 1791 William Gregor, mineralogista y químico británico, descubrió el titanio. Examinó la arena magnética del río Helford en Cornwall, Inglaterra, y aisló la ilmenita.

Cuatro años después el químico Martin Heinrich Klaproth analizó rutilo, un mineral procedente de Hungría, e identificó el mismo óxido que había descubierto Gregor. Klaproth llamó al elemento 'titanio' tras inspirarse en los titanes de la mitología griega, cuyo padre les trataba con gran dureza.

Tuvieron que pasar más de cien años hasta que Matthew Albert Hunter obtuvo titanio con un alto índice de pureza en 1910 en el Rensselaer Polytechnic Institute en Troy, Nueva York. Consiguió titanio con un 99,9% de pureza mediante un método que él mismo inventó conocido como 'proceso Hunter'.

Finalmente, Wilhelm Justin Kroll, metalúrgico luxemburgués, desarrolla un método de producción industrial de titanio con el que puede producir cantidades significativas en el año 1937. A día de hoy este método de obtención de titanio, el 'proceso Kroll', sigue siendo el principal método para la producción de titanio en el mundo.

1.1.2. Propiedades básicas

Las propiedades más destacables son del titanio son:

- Baja densidad. La densidad del titanio elemental es $4,5 \text{ g/cm}^3$. La separación entre metales ligeros y pesados se sitúa en 5 g/cm^3 . Por ello, el titanio es el más pesado de los metales ligeros como se ilustra en la Figura 1.1.

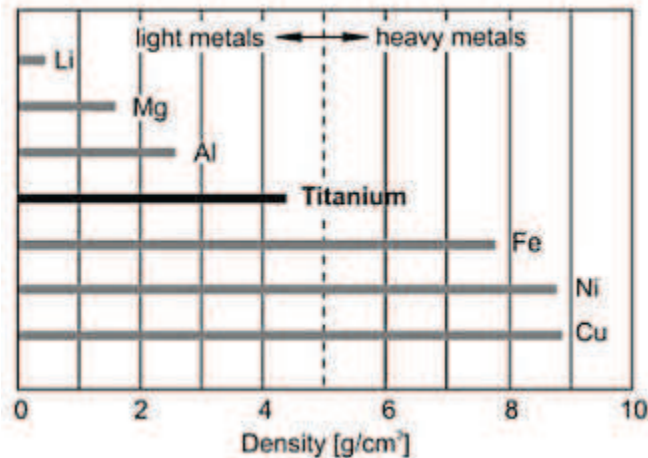


Figura 1.1 - Densidad del titanio frente a otros metales [1]

- Alta resistencia a la corrosión. Esta característica hace que este material sea idóneo para aplicaciones en el sector aeroespacial, en la industria química y en medicina.
- Alta resistencia específica. Posee la resistencia específica más alta sólo superado por los Plásticos Reforzados con Fibra de Carbono, CFRP (Fig 1.2).

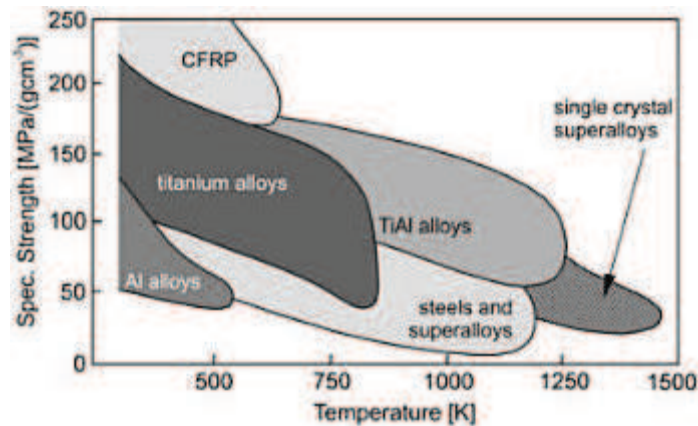


Figura 1.2 - Resistencia específica del titanio y sus aleaciones frente a la de otros materiales [1]

Las propiedades principales del titanio están recogidas en la Tabla 1.1. Cabe destacar que algunas de las propiedades mostradas varían en función de la pureza del titanio, por lo que los valores reflejados son orientativos.

Tabla 1.1 - Propiedades del titanio elemental [1-3]

Número atómico	22
Peso atómico	47,90
Volumen atómico	10,6 cm ³ /mol
Radio covalente	1,32 Å = 0,132 nm
Densidad	4,51 g/cm ³
Punto de fusión	1668 ± 10 °C
Punto de ebullición	3260°C
Calor específico	522 J/kgK
Conductividad térmica	11,44 W/mK
Calor latente de fusión	440 kJ/kg
Calor latente de vaporización	9,83 MJ/kg
Dureza	100 HV
Resistencia a tracción	240 MPa
Módulo de elasticidad	115 GPa - 120 GPa
Coefficiente de Poisson	0,33 - 0,361
Coefficiente de expansión térmica	8,41·10 ⁻⁶ °C ⁻¹
Conductividad eléctrica	3% IACS* (donde Cu=100% IACS*)
Resistividad eléctrica	420 nΩm

*IACS: International Annealed Cooper Standard

1.1.3. Estructura cristalina

El titanio es un metal alotrópico y las estructuras cristalinas que puede presentar son dos:

1. Hexagonal compacta o HCP (Fig. 1.3), que se identifica como α . En la Figura 1.3 se indican los tres planos de red más densamente empaquetados:

- El plano (001) es el plano basal.
- El plano (10 $\bar{1}$ 0) es uno de los tres planos prismáticos.
- El plano (10 $\bar{1}$ 1) es uno de los seis planos piramidales

Las direcciones de máximo empaquetamiento son $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Sus parámetros de red son a (0.295 nm) y c (0.468 nm).

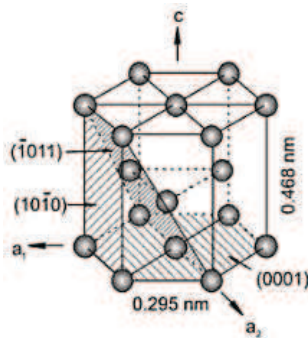


Figura 1.3 - Estructura cristalina del titanio α (HCP) [1]

2. Cúbica centrada en el cuerpo o BCC (Fig. 1.4), que se identifica como β . En la Figura 1.4 se indica el plano (110) que es uno de los seis planos de empaquetamiento máximo. Las direcciones de empaquetamiento máximo son las cuatro direcciones $\langle 111 \rangle$. Su parámetro de red es a (0.332 nm).

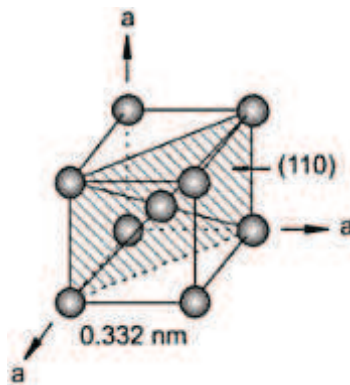


Figura 1.4 - Estructura cristalina del titanio β (BCC) [1]

La completa transformación de una a otra estructura se conoce como transformación alotrópica y tiene lugar a la temperatura de transición que, para el titanio elemental, es de $882^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Esta temperatura varía en función del aleante o aleantes que se empleen y de la pureza del titanio utilizado.

La existencia de dos estructuras cristalinas diferentes y de la correspondiente transformación alotrópica influye notablemente sobre las propiedades tanto físicas como mecánicas del titanio y sus aleaciones.

1.1.4. Tipos de elementos de aleación

Dependiendo del efecto estabilizador sobre las fases α y β , los elementos de aleación del titanio se clasifican en:

1. Elementos neutros.
2. Elementos betágenos o estabilizadores de la fase β .
3. Elementos alfégenos o estabilizadores de la fase α .

La estabilización de las fases implica el aumento o disminución de la temperatura de transición β . Este efecto se puede observar directamente en los diagramas de fase. A continuación se muestran las diferentes variantes del diagrama de fase según el tipo de elemento de aleación empleado (véase Fig. 1.5).

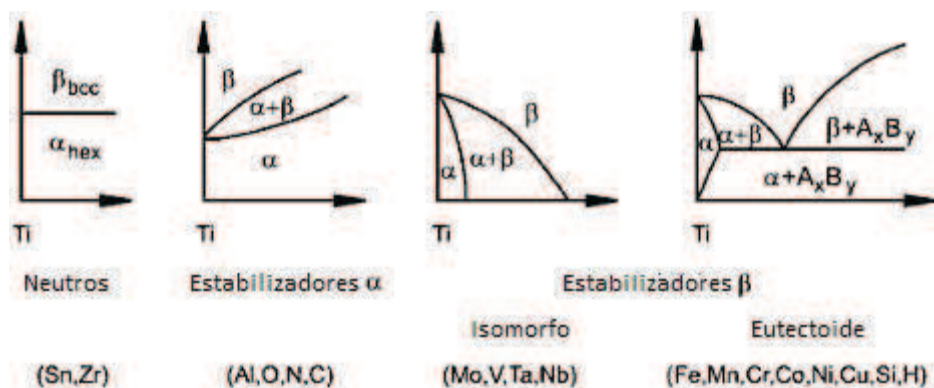


Figura 1.5 - Esquema de los diagramas de fase en función del elemento de aleación [1]

1. Los elementos de aleación neutros no afectan, sin embargo según Lütjering [3], presentan un comportamiento ligeramente alfégeno o betágeno, por lo que se suelen clasificar aparte. El estaño, el circonio y el hafnio disminuyen la temperatura de transición β si su concentración es baja, y la incrementan si su concentración es elevada. En ocasiones, estos elementos se consideran alfégenos pues, si existe aluminio en la aleación, estabilizan las fase α .
2. Los elementos alfégenos incrementan la temperatura de transición β . Entre los elementos alfégenos el aluminio es con diferencia el elemento de aleación más importante.
3. Los elementos betágenos disminuyen la temperatura de transición β y la dividen, en función de la transformación que inducen, en:
 - Elementos isomorfos: tienen solubilidad total en la fase β .
 - Elementos eutectoides: forman compuestos intermetálicos.

En la Tabla 1.2 se muestra el efecto de los diferentes elementos de la tabla periódica divididos tanto en función del efecto estabilizador como de su uso a nivel industrial.

Tabla 1.2 - Elementos de aleación estabilizadores de las fases α y β [4]

		Empleados comercialmente	No empleados
Alfégenos		Al, O	N, C
Betágenos	<i>Isomorfos</i>	V, Mo, Nb, Ta	Re
	<i>Eutectoides</i>	Cr, Mn, Ni, Fe, Pd, Si	H, Cu, W, Bi, Co, Ag, Au, Pt, Be, Pb, U
Neutros		Zr, Sn	Hf

Para cuantificar el efecto alfégeno o betágeno del contenido total de aleantes en la composición, se pueden calcular el contenido de aluminio equivalente $[Al]_{eq}$ y de molibdeno equivalente $[Mo]_{eq}$.

Según la fórmula de Rosenberg, se puede simplificar la cantidad de elementos alfégenos a su equivalente en contenido de aluminio [3] siempre y cuando no superen el 9% en peso:

$$[Al]_{equivalente} = [Al] + 0.17[Zr] + 0.33[Sn] + 10[O + 2N + C]$$

El efecto betágeno se puede expresar como la cantidad de molibdeno equivalente, según la ecuación de Molchanova [4]:

$$[Mo]_{equivalente} = [Mo] + 0.2[Ta] + 0.28[Nb] + 0.4[W] + 0.67[V] + 1.25[Cr] + 1.25[Ni] + 1.7[Mn] + 1.7[Co] + 2.5[Fe]$$

1.1.5. Clasificación de las aleaciones

Las aleaciones de titanio se clasifican en tres categorías: α , $\alpha+\beta$ y β . Esta clasificación se basa en la respuesta que tienen las mismas a los tratamientos térmicos. Con el fin de mostrar dicha clasificación se emplea un diagrama de fases esquemático.

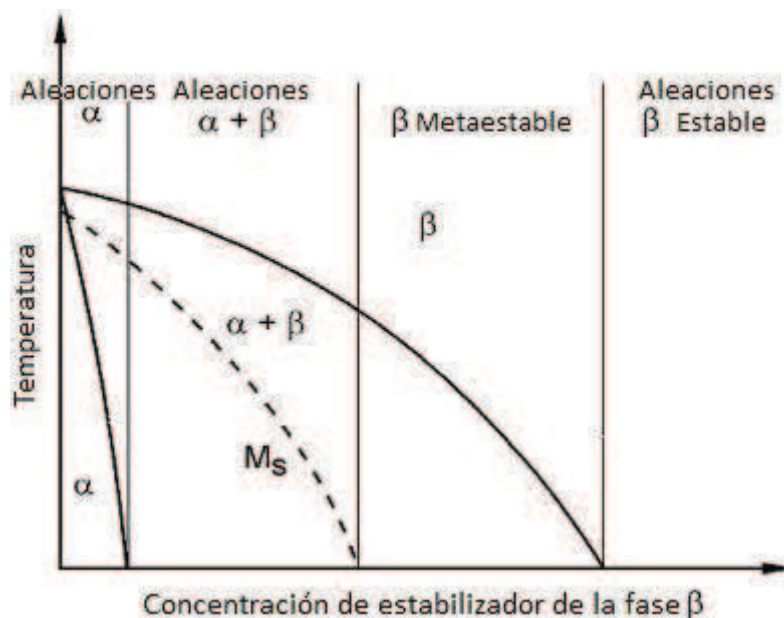


Figura 1.6 - Diagrama de fases esquemático [3]

Las aleaciones α comprenden, además del titanio elemental, las que contienen en su formulación sólo elementos alfégenos y/o neutros. Por otro lado, las aleaciones con una pequeña cantidad de elementos betágenos, entre el 1 y el 2% en peso, se conocen como aleaciones casi- α y su comportamiento es similar al de las aleaciones α .

Las aleaciones α destacan por una buena resistencia a fluencia y una gran soldabilidad. Esto se debe a que no admiten tratamiento térmico. También es significativa su buena resistencia a la corrosión.

Las aleaciones $\alpha+\beta$ comprenden entre el 5% y el 40% de fase β a temperatura ambiente y se singularizan por sufrir transformación martensítica al enfriarse rápidamente. Se caracterizan por su equilibrio de ductilidad y resistencia, por ser tratables térmicamente y por presentar las fases α y β a temperatura ambiente. Entre ellas destaca la aleación de titanio más empleada, la aleación Ti-6Al-4V.

Las aleaciones β se caracterizan por retener fase β y no sufrir transformación martensítica tras un enfriamiento rápido. Tienen un contenido mayor en elementos betágenos que las aleaciones $\alpha+\beta$. En función de la concentración de dichos aleantes, la aleación β será estable o metaestable. Dentro de las aleaciones comerciales sólo existen aleaciones β metaestables, por lo que a éstas se las denomina aleaciones β .

Poseen una gran capacidad para ser endurecidas, obteniendo fase β completamente retenida tras el enfriamiento. Asimismo, son tratables térmicamente, poseen una gran resistencia y son soldables.

El tratamiento de solubilización, temple y maduración aumenta la resistencia ya que la fase β se transforma parcialmente en α ; formando partículas de α dispersas en la fase β retenida.

1.1.6. Transformaciones de fase alfa-beta

Al enfriar el titanio desde la fase β , los planos de máximo empaquetamiento de la fase β BCC (110) se transforman en los planos basales (0001) de la fase α HCP. Por lo tanto, la transformación $\beta \rightarrow \alpha$ provoca una ligera distorsión atómica.

La relación entre la orientación cristalográfica de las fases α y β fue estudiada por Burgers y se conoce como relación de Burgers:

$$\begin{aligned} (110)_\beta \parallel (0002)_\alpha \\ \langle 1\bar{1}1 \rangle_\beta \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha \end{aligned}$$

Según la relación de Burgers, el titanio β puede dar lugar a doce orientaciones diferentes de titanio α en la transformación alotrópica. Esta variedad de orientaciones se refleja en la microestructura metalográfica.

1.1.7. Aleaciones comerciales

En la Tabla 1.3 se muestran algunas aleaciones comerciales ASTM de titanio puro y sus respectivas propiedades. Las impurezas están muy limitadas, excepto el oxígeno. Incrementando drásticamente la resistencia del material al mismo tiempo que reduce la capacidad de deformación.

Según ASTM existe cuatro grados de aleaciones comerciales en función del contenido final de oxígeno. Las aleaciones de grado 7 y 11 presentan el mismo límite de Fe y O que el grado 1; y el mismo límite de N, C y H que el grado 2. Asimismo, las aleaciones ASTM grado 7 y 11 presentan una mayor resistencia a la corrosión que las cuatro primeras [3].

Tabla 1.3 - Aleaciones comerciales de titanio elemental y sus propiedades [2]

	$\sigma_{\text{Tracción}}$	Límite elástico	Límite de impurezas, % en peso máximo				
	MPa	MPa	N	C	H	Fe	O
ASTM grado 1	240	170	0.03	0.08	0.015	0.20	0.18
ASTM grado 2	340	280	0.03	0.08	0.015	0.30	0.25
ASTM grado 3	450	380	0.05	0.08	0.015	0.30	0.35
ASTM grado 4	550	480	0.05	0.08	0.015	0.50	0.40
ASTM grado 7	340	280	0.03	0.08	0.015	0.30	0.25
ASTM grado 11	240	170	0.03	0.08	0.015	0.20	0.18

La Tabla 1.4 presenta algunas aleaciones comerciales de titanio junto a sus propiedades.

Tabla 1.4 - Aleaciones comerciales de titanio y sus propiedades [2]

	$\sigma_{\text{Tracción}}$	Límite elástico	Límite de impurezas, % en peso máximo				
	MPa	MPa	N	C	H	Fe	O
<i>Aleaciones α y casi α</i>							
Ti-0.3Mo-0.8Ni	480	380	0.03	0.10	0.015	0.30	0.25
Ti-5Al-2.5Sn	790	760	0.05	0.08	0.02	0.50	0.20
Ti-5Al-2.5Sn-ELI	690	620	0.07	0.08	0.0125	0.25	0.12
Ti-8Al-1Mo-1V	900	830	0.05	0.08	0.015	0.30	0.12
<i>Aleaciones $\alpha+\beta$</i>							
Ti-6Al-4V	900	830	0.05	0.10	0.0125	0.30	0.20
Ti-6Al-4V-ELI	830	760	0.05	0.08	0.0125	0.25	0.13
Ti-8Mn	860	760	0.05	0.08	0.015	0.50	0.20
Ti-3Al-2.5V	620	520	0.015	0.05	0.015	0.30	0.12
<i>Aleaciones β</i>							
Ti-13V-11Cr-3Al	1170	1100	0.05	0.05	0.025	0.35	0.17
Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al	1170	1100	0.03	0.05	0.015	2.5	0.17
Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	900	830	0.03	0.05	0.20	0.25	0.12

A lo largo de la vida de la industria del titanio numerosas aleaciones han sido usadas, como por ejemplo Ti-4Al-3Mo-1V, Ti-7Al-4Mo o Ti-8Mn. Pero sin ninguna duda, la más destacable es la aleación Ti-6Al-4V.

La aleación Ti-6Al-4V es única pues sus propiedades de resistencia, ductilidad, fractura y fatiga son excepcionales al tiempo que equilibradas.

La aleación Ti-6Al-4V, que acapara el 50% del titanio, fue desarrollada en los años 50 en el Instituto Tecnológico de Illinois, EEUU. El sector aeroespacial consume el 80% de esta aleación; mientras que las aplicaciones médicas, químicas, automoción y otras constituyen el 20% restante.

1.1.8. Aplicaciones del titanio

En este apartado se recogen algunas de las aplicaciones del titanio y de sus aleaciones divididas en función de la industria en la que se utilizan.

Aplicaciones aeronáuticas

Las principales motivaciones para el uso del titanio en aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales son:

- Reducción de peso
- Resistencia a la corrosión
- Estabilidad térmica y química
- Conservación de propiedades mecánicas a altas temperaturas

Las aleaciones de titanio están presentes tanto en el fuselaje como en el motor de aeronaves.

La reducción de peso es en ocasiones la razón principal para elegir las aleaciones de titanio para las aplicaciones del fuselaje, aunque también influye su alta resistencia específica. Frecuentemente resulta rentable que sustituya a los aceros de alta resistencia aunque ésta sea mayor que la del titanio, pues las aleaciones de titanio poseen una densidad mucho menor. Al mismo tiempo merece la pena que sustituya a las aleaciones de aluminio porque aunque su densidad sea inferior a la del titanio, éste se caracteriza por una resistencia específica superior.

Las principales aplicaciones del titanio en el fuselaje de las aeronaves son para detener el crecimiento de posibles grietas debidas a la fatiga. Esto se consigue gracias a unos anillos delgados que se colocan a modo de cinturón alrededor del fuselaje de aluminio [1].

El uso del titanio no se limita al fuselaje; también se usa en los conductos hidráulicos del avión alcanzando hasta un 40% de reducción de peso [1]. Además, se utiliza en el sistema de tuberías para el equipamiento de deshielo. Esto responde a requerimientos de temperatura, resistencia a la corrosión y estabilidad térmica.

El tren de aterrizaje es otra parte de las aeronaves susceptible de ser fabricada con aleaciones de titanio (Fig. 1.7). Mientras que un tren de aterrizaje de acero necesita ser sustituido a lo largo de la vida útil de la aeronave al menos una vez, si se fabrica de titanio no existe tal necesidad pues su resistencia a la fatiga es mayor. Además, se pueden llegar a ahorrar hasta 270 kilogramos por cada tren de aterrizaje de titanio con respecto a los de acero [1].



Figura 1.7 - Tren de aterrizaje

Desde su primer uso en 1950 en los álabes de la región del compresor de menor temperatura, la utilización del titanio y sus aleaciones en las turbinas de gas ha ido creciendo progresivamente hasta llegar a significar un tercio del peso de este componente. La evolución en el diseño de las cargas de los motores motivó la necesidad tanto de reducir el peso de los álabes y discos del compresor como de alargar la vida útil del componente. Para ello, se creó el “blisk” (abreviatura inglesa de álabes, “blade” y disco, “disk”) que consiste en un disco metalúrgicamente unido a los álabes con el fin de evitar los problemas derivados de posibles movimientos relativos entre ambos (Fig 1.8).



Figura 1.8 - “Blisk” hecho de titanio

Sin embargo, su uso más espectacular en la industria aeronáutica es en la aeronave supersónica Lockheed SR-71 “Blackbird” [5]. El 85% de la estructura del avión está realizada con la aleación de titanio maleable a baja temperatura B120VCA (Ti-13V-11Cr-3Al). Este material, de grandes cualidades, unido a la buena aerodinámica de la superficie exterior transformaron esta aeronave en la más rápida, alcanzando una velocidad de 3539km/h [6].



Figura 1.9 - Lockheed SR-71 “Blackbird”

La cabeza del rotor de los helicópteros, que se muestra en la Figura 1.10, se fabrica en titanio debido a la alta resistencia específica de las aleaciones de titanio.



Figura 1.10 - Cabeza del rotor de un helicóptero

En naves espaciales su uso está limitado al depósito de combustible. La baja densidad del titanio y su alta resistencia específica, unidos a su compatibilidad química a altas temperaturas lo hacen el material idóneo para esta aplicación.

Aplicaciones biomédicas

El titanio cumple los requerimientos de esta área mejor que ningún otro material ya sea acero inoxidable, aleaciones comerciales de niobio, de tantalio o de cromo y cobalto. Las características que lo hacen tan interesante en este campo son la resistencia a la corrosión, la densidad, la biocompatibilidad, la bioadhesión, el módulo de elasticidad y la resistencia a la fatiga.

El elevado precio del titanio es su principal desventaja. A pesar de ello, no es más que un poco más elevado que el de las aleaciones de cromo y cobalto. Si se compara con las aleaciones comerciales de niobio o tantalio el precio del titanio es inferior.

Las principales aplicaciones médicas del titanio y sus aleaciones en este terreno son: placas, tornillos, articulaciones para la cadera y para la rodilla (Fig. 1.11.a), endoprótesis vasculares, válvulas cardíacas, herramientas y componentes del área de la medicina dental (Fig. 1.11.b) e instrumental quirúrgico [7].

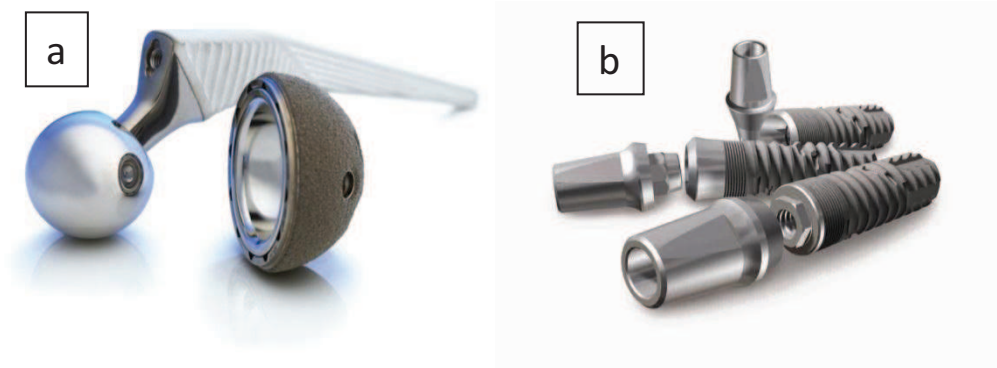


Figura 1.11 - a: Articulación de la cadera. b: Tornillos para implantes dentales [8, 9]

Las composiciones que se usan son las comerciales de titanio elemental, las $\alpha+\beta$ y las β . Las composiciones comerciales de titanio elemental y el Ti-6Al-4V fueron las primeras en utilizarse y, a día de hoy, son las más empleadas en este ámbito. Debido a las sospechas de que el vanadio es tóxico a largo plazo, se desarrollaron dos aleaciones con una microestructura y propiedades similares del tipo $\alpha+\beta$: Ti-5Al-2.5Fe y Ti-6Al-7Nb [3].

Aplicaciones en automoción

Las aplicaciones potenciales del titanio en el sector de la automoción son principalmente barras estabilizadoras, chasis, elementos de choque, tubos de escape, resortes de la suspensión, llantas, tornillos de rueda, pistones de frenos, bielas, pasadores del pistón, válvulas, árboles de levas y cigüeñales.

Muchas de estas aplicaciones ya han sido llevadas a cabo por algunos fabricantes pero casi todas ellas fueron posteriormente desechadas porque en términos de costes no era una pieza o sistema viable a gran escala.

La aplicación del chasis más interesante son los resortes de la suspensión ya que permiten reducir en un 40-50% el peso de los mismos. Esta reducción, acaecida gracias a la menor densidad del titanio y mayor resistencia específica, conlleva otros beneficios indirectos como disminución del consumo medio en vacío y mayor capacidad de carga. Para tal fin se utiliza una aleación β conocida como TIMETAL LCB (Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al) [1].

Para los elementos de choque se utilizan o bien la aleación Ti-6Al-4V o bien aleaciones comerciales puras de titanio de grado 4. Su desarrollo en esta exigente área es posible se debe a que su deformación es uniforme además de ser capaces de absorber una gran cantidad de energía durante el impacto.

En los sistemas de escape de gases (Fig. 1.12) también está presente el titanio consiguiendo una reducción de peso en torno al 25% [1]. Su uso está limitado a temperaturas inferiores a los 750°C en vehículos de gasolina e inferiores a los 600°C en vehículos diesel. Su uso se debe tanto a la reducción de peso como a su resistencia a la corrosión, aspecto en el que es significativamente superior a la mayoría de los aceros.



Figura 1.12 - Tubo de escape de titanio

Dentro de la cadena de potencia del vehículo destacan las bielas cuyo uso en las competiciones de motociclismo está muy extendido. Su uso está justificado tanto por la disminución del peso, en torno al 20%, lo que implica disminuir las masas rotatorias como por la vida útil del componente, que se ve aumentada [3].

El sistema de frenado es uno de los componentes pesados del vehículo que está sujeto a una fuerte corrosión. Esta área se presupone de aplicación futura del titanio si se consiguiera una fricción adecuada ya que significaría una reducción de peso significativa con respecto a los sistemas actuales [10].

Otro uso interesante del titanio son las válvulas de admisión del motor (Fig. 1.13). La disminución de peso de éstas implica a su vez la posibilidad de disminuir el peso de los resortes de dichas válvulas. Asimismo, su reducción de peso se alinea con el de las bielas desde el punto de vista de la disminución de las masas rotatorias.



Figura 1.13 - a: Bielas. b: Válvula de admisión [11, 12]

Aplicaciones deportivas

Existen numerosas aplicaciones del titanio en el área del equipamiento deportivo. La principal razón para justificar este hecho es su excelente relación entre la resistencia específica y la densidad (Ver Fig. 1.2). En algunos casos también resulta interesante un bajo módulo de elasticidad y una buena resistencia a la corrosión.

La ligereza del equipamiento es fundamental para el atleta y sus equipos, pues permite ahorrar tiempo y esfuerzo. Es por ello que el titanio ofrece ventajas sobre los aceros pues su densidad es menor.

Sin embargo, al igual que en muchas otras aplicaciones, es el elevado precio del titanio y del producto final el mayor inconveniente. Este hecho limita la producción masiva de ciertos componentes.

El titanio y sus aleaciones se usan en bicicletas de competición (Fig. 1.14), sillas de ruedas de competiciones paralímpicas, sistemas de escape en motocicletas de competición, bombonas de aire comprimido para buceo, bates de béisbol, cabezas de palos de golf, etc.



Figura 1.14 - Chasis de bicicleta de competición [13]

Para bicicletas y sillas de ruedas de competición y sistemas de escape en motocicletas de competición se usa generalmente Ti-3Al-2.5V. Mientras que en deportes que implican golpear una pelota, como el golf (Fig. 1.15), se usa Ti-6Al-4V; aunque también se usan otras aleaciones β . Para los bates de béisbol se utiliza Ti-6Al-6V-2Sn procesado por pulvimetalurgia.



Figura 1.15 - Cabezas de palos de golf [14]

Aplicaciones musicales

El titanio también se ha hecho un hueco en este mercado, apareciendo en los cabezales de las flautas traveseras, anillos periféricos de los tambores, pedales de las baterías y llaves de mariposa presentes en afinadores y platillos entre otros.

Su introducción en esta área atiende a razones artísticas; pues el titanio posee un espectro de sonido peculiar y único.

Aplicaciones ópticas

La introducción del titanio en esta industria produjo una revolución pues permitió el desarrollo de obturadores de alta velocidad que dieron la posibilidad de tomar un fotograma en 0.25ms. Más tarde, este tiempo se redujo a la mitad [1]. Así, las imágenes tomadas eran de mayor nitidez, ignorando casi en su totalidad el movimiento del elemento fotografiado.

Aplicaciones de seguridad y salvamento

Por su alta resistencia y reducida densidad, las aleaciones de titanio son una herramienta útil en aplicaciones de seguridad y salvamento. Por ello, se encuentran en cuerpos policiales, bomberos y salvamento.

El cuerpo de bomberos usa herramientas de titanio tales como palas, hachas, palancas, extintores y bombonas de oxígeno (Fig. 1.16). La sustitución del acero por titanio aligera el peso de las herramientas en casi un 40% [1]. Asimismo, su resistencia a la corrosión y al fuego en casi cualquier situación y entorno lo hacen óptimo para este área.



Figura 1.16 - Equipamiento de bomberos. De izquierda a derecha: hacha, palanca y pala.

También está presente en vestimenta de seguridad. Las láminas de titanio de 0,1 mm de espesor son capaces de proteger al portador de un disparo o explosiones.

Los equipos antibalas de titanio suponen un peso total de tan sólo 3 kilos, es decir, son en torno a un 35% más ligeros que los de acero [1]. Además, presentan ventajas como ser más confortables, resistentes y tener mayor resistencia a fatiga (Fig. 1.17).



Figura 1.17 - Chaleco antibalas compuesto por discos de titanio [15]

Aplicaciones militares

El titanio utilizado en el ámbito militar es principalmente para vehículos y la aleación más empleada es Ti-6Al-4V. Se utiliza para el blindaje y protección de todo tipo de vehículos: pesados, ligeros y anfibios.

Su uso se debe al hecho de que disminuye el peso con respecto a los blindajes de aluminio y acero pues estos requieren mucho más material. Al mismo tiempo, el titanio presenta ventajas frente a sus competidores pues es más resistente a la fatiga y al desgaste.

Aplicaciones de joyería y moda

Su introducción en este mercado debido a diversos factores. Es hipoalergénico, por lo que es apto para toda la población por no causar ningún tipo de alergia. Es ligero, lo que implica comodidad para el usuario. Es muy resistente a la corrosión. Otro motivo es su aspecto superficial y la amplia variedad de acabados que se le pueden dar como, por ejemplo, el anodizado; así como por los colores que se pueden conseguir (dorado, violeta, azul, etc.) mediante la oxidación anódica con los ácidos sulfúrico y fosfórico.

Está presente en anillos, piercings, pendientes, brazaletes, pulseras, colgantes, monturas de gafas o relojes (Fig. 1.18).



Figura 1.18 - Anillos de titanio con una amplia gama de colores posibles mediante anodizado

Aplicaciones en las industrias química y de generación de potencia

Aunque el titanio es un material muy reactivo, posee una gran resistencia a la corrosión. Esto se debe a su alta afinidad con el oxígeno. Como resultado, una película delgada de óxido, TiO_2 , se forma sobre la superficie del metal que, inmediatamente después de ser dañada, se regenera. Esto explica en gran medida la influencia que va adquiriendo el titanio en las industrias química y de generación de potencia.

El precio del titanio es elevado, pero debido al carácter intrínseco de estas industrias, resulta rentable porque disminuye los costes de mantenimiento.

Normalmente, se usa titanio en aquellas áreas en las que el acero inoxidable no proporciona suficiente resistencia a la corrosión. Por lo tanto, se encuentra en instalaciones expuestas a ácido nítrico, ácido acético, acetona, ácido fórmico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido esteárico, ácido tánico y ácidos orgánicos.

En estas industrias se requiere menor resistencia mecánica que en otras pero mayor resistencia a la corrosión, por lo que se hace uso de titanio elemental o escasamente aleado.

Sus usos son muchos, entre los cuales destacan: condensadores, intercambiadores de calor, turbinas, depuradores, tanques de almacenamiento, tuberías, bombas, válvulas y un largo etcétera (Fig. 1.19).

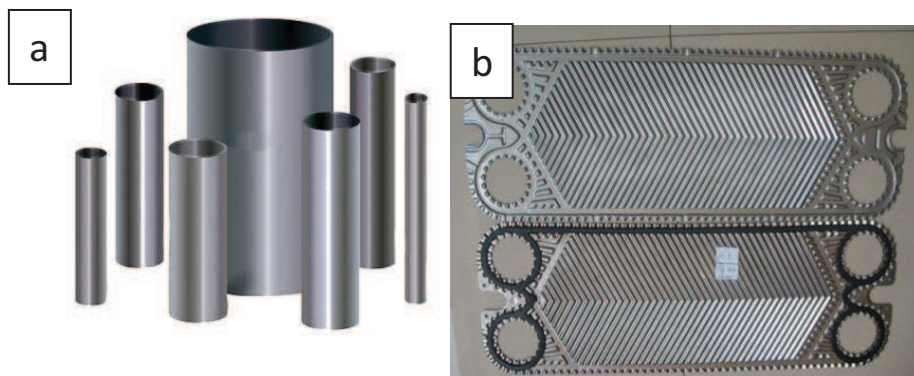


Figura 1.19 - a: Tuberías. b: Placas de intercambiador de calor.

Aplicaciones en arquitectura

La primera edificación que incluyó titanio en su estructura se realizó en el año 1973 incorporando un techo de titanio. Desde entonces, el uso del titanio como revestimiento tanto interior como exterior ha ido creciendo hasta estar presente en elementos tales como material de revestimiento en tejados, columnas y plafones, obras de arte, esculturas placas conmemorativas y monumentos.

En 1997 se inaugura el Museo Guggenheim de Bilbao obra del arquitecto Frank O. Gehry. Esta es probablemente la obra arquitectónica que incorpora de titanio más espectacular del mundo. Para ello, se hizo uso de 33000 placas de una composición comercial de titanio ASTM de grado 1, lo que suponen aproximadamente 60 toneladas de esta aleación (Fig. 1.20).



Figura 1.20 - Revestimiento exterior del Museo Guggenheim de Bilbao

A pesar de ser éste el mejor y mayor ejemplo del uso del titanio como material arquitectónico, existen otros muchos edificios en los que está presente como en el aeropuerto de Abu Dhabi, la estación central MTRC en Hong Kong, el Centro Nacional Escocés de Ciencia en Glasgow o el Museo Vang Gogh de Ámsterdam.

1.2. Procesado del titanio

1.2.1. Consideraciones generales del procesado del titanio

Las dificultades para procesar el titanio derivadas de su alta reactividad desembocan en procesos costosos y, en consecuencia, en un precio final más elevado en comparación a otros materiales estructurales. Dichas dificultades aumentan a alta temperatura y, a causa de la alta reactividad, se requieren técnicas de procesado especiales para no introducir impurezas en el material.

El titanio reacciona con el oxígeno, el agua, el dióxido de carbono, el hidrógeno, etc.; por lo que se requieren hornos de vacío o atmósferas inertes durante su procesamiento. También es necesario evitar la presencia de aceites, huellas dactilares, grasa y pintura en la superficie del material porque aumenta el riesgo de fragilización.

El oxígeno y el nitrógeno son fuertes estabilizadores de la fase alfa y contribuyen al endurecimiento por solución sólida. Este hecho incrementa la resistencia y dureza del material, pero disminuye notablemente la dureza y las propiedades de fatiga.

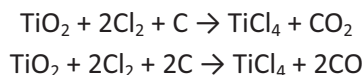
A diferencia de la oxidación provocada por el oxígeno, el hidrógeno no crea una superficie visible con la que se pueda controlar su contaminación. El hidrógeno reduce la resistencia a fatiga, por lo que hay que evitar su absorción durante el procesamiento.

1.2.2. Titanio esponja

El titanio metálico que se obtiene del mineral se conoce como titanio esponja debido a su apariencia porosa. El material de partida para la producción de titanio puede ser tanto ilmenita (FeTiO_3) como rutilo (TiO_2). Si el mineral de partida es ilmenita, hay que tratarla previamente mediante electrofusión con carbono para poder obtener el hierro y tener un mineral basado en el TiO_2 . La obtención del titanio en forma metálica tiene lugar tras cinco etapas de procesamiento que se describen a continuación:

1. Cloración del mineral para obtener TiCl_4

Este proceso tiene lugar en un lecho fluidizado que contiene carbono, el mineral de partida y las impurezas arrastradas por éste último. Las reacciones básicas que tienen lugar en el reactor de cloración son:



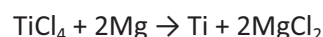
Los productos de la reacción, el CO_2 , el CO y el TiCl_4 gaseoso, se evacúan por la parte superior del reactor y se llevan a la unidad de destilación.

2. Destilación del TiCl_4 para purificarlo y eliminar las impurezas

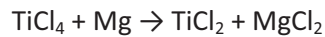
La destilación del TiCl_4 tiene lugar en dos pasos: al principio se eliminan las impurezas de bajo punto de ebullición tales como el CO y el CO_2 , y sucesivamente se evacúan las impurezas de alto punto de ebullición tales como SiCl_4 y SnCl_4 . El TiCl_4 ya purificado es conducido y almacenado hasta su uso en una cámara de atmósfera inerte.

3. Reducción del TiCl_4 para producir titanio esponja

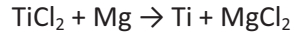
En esta etapa el TiCl_4 se introduce en un reactor de atmósfera inerte que contiene magnesio metálico y se aumenta la temperatura hasta un valor variable entre los 800°C y los 850°C para que tenga lugar la siguiente reducción:



Esta es la reacción global pero, en realidad, tiene lugar en dos pasos:



Tras la cual tiene lugar:



Este método de reducción, que se ilustra en la Figura 1.21, fue ideado por Kroll en 1937 y, en su honor, se denomina proceso Kroll. El producto final de esta reacción es una mezcla sólida de titanio metálico y MgCl_2 conocida como 'esponja' por su aspecto poroso.

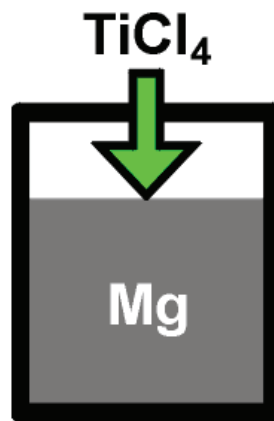
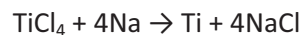


Figura 1.21 - Proceso Kroll de reducción de titanio [16]

Antes de que Kroll desarrollase su proceso de reducción mediante magnesio, Hunter, en 1910, demostró que el titanio se podía reducir a través de sodio fundido. A esta forma de reducción del titanio se la conoce como proceso Hunter; cuya reacción es:



Hoy, se usa el proceso Kroll porque el abaratamiento de la reducción al usar magnesio en lugar de sodio es significativo.

4. Purificación del titanio esponja para eliminar los productos indeseados obtenidos durante la reacción

Se pretende retirar el MgCl_2 de la esponja para obtener otra compuesta íntegramente por titanio. Para ello se pueden usar diversos métodos: lixiviación, barrido de gas inerte o destilación en vacío.

La lixiviación se basa en la solubilidad del MgCl_2 en solución con ácido clorhídrico diluido para poder extraerlo de la esponja. Su uso no está muy extendido ya que tiene lugar en un reactor distinto al reactor en el que se produce la reducción.

El método del barrido, usa argón como portador para transportar el vapor de MgCl_2 mientras que en el proceso de destilación en vacío, a causa de la alta temperatura, la esponja absorbe pequeñas cantidades de hierro y níquel de las paredes de acero inoxidable del reactor que quedan como impurezas en el titanio metálico.

El barrido de gas inerte y la destilación en vacío cuentan con la ventaja de que la supresión del MgCl_2 se efectúa en el propio reactor de reducción. Estos dos procesos hacen uso de la alta presión de vapor del MgCl_2 para extraerlo por evaporación y, posteriormente, recondensarlos para recuperarlos.

5. Troceado del titanio esponja

Tras la eliminación del magnesio y el MgCl_2 la esponja es triturada para producir gránulos de titanio. Más tarde, los gránulos más grandes se cortan para reducir su tamaño.

Tanto la trituración como el troceado se llevan a cabo en contacto con el aire; pero requieren cuidado pues el titanio es pirofórico, es decir, puede inflamarse espontáneamente al contacto con el aire, bajo determinadas condiciones.

Como ya se ha visto, el coste del procesado del titanio es alto y podemos dividirlo en cinco costes:

- Mano de obra: 10%
- Mantenimiento del equipo: 15%
- Utillaje: 4%
- Materia prima: 71%
 - Magnesio: 27% (19% del total)
 - TiCl_4 : 73% (52% del total)

De esta forma es como se obtiene el titanio esponja (Fig. 1.22).



Figura 1.22 - Titanio esponja

1.2.3. Lingotes

Se requieren muchas fusiones sucesivas con el fin de que la esponja adquiera una mezcla y microestructura homogéneas. Gracias a dichas fusiones, los contaminantes más volátiles se eliminan de la esponja. Las preformas que se obtienen tras el proceso dependen de las especificaciones que se requieran y, en consecuencia, de la fundición específica aplicada. El titanio fundido es muy reactivo, razón por la que se requieren métodos especiales para producir lingotes de titanio (Fig. 1.23). En ambos métodos se impide el contacto del titanio con el horno.

En primera instancia, la esponja se comprime mediante una prensa hidráulica y, si se desean añadir aleantes, estos se deben mezclar con la esponja antes de ser comprimida. Tras ello, el titanio y sus aleaciones se funden, ya sea en un horno de fundición en arco de vacío (VAR) o en un horno de fundición hogar frío.

Fundición en arco de vacío, VAR

A continuación, los compactos se montan en el electrodo para el proceso de fundición. Típicamente, los electrodos necesitan al menos dos refundiciones en un horno de arco de vacío. Entre el electrodo y algunas virutas presentes en el fondo del crisol se enciende el arco. Todo el proceso tiene lugar sin presencia de aire, es decir, en vacío.

Los lingotes producidos por este método son homogéneos y sólidos. En la Figura 1.3 se muestra un horno de VAR en el que el electrodo se funde cayendo el material en el crisol, que se encuentra refrigerado por agua y, al solidificarse, se genera el lingote.

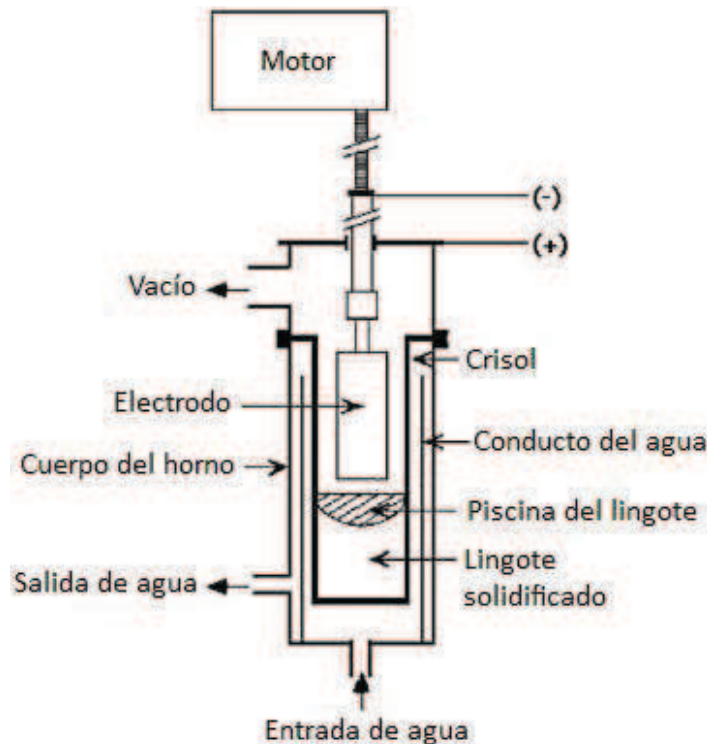


Figura 1.23 - Esquema de un horno de arco de vacío [2]

La mayoría de los hornos de arco de vacío están equipados con bobinas eléctricas para generar un campo electromagnético que mantenga en movimiento el material fundido. Esto se hace con el objetivo de aumentar la homogeneidad del lingote. Asimismo, los hornos VAR están equipados con monitores que muestran y controlan que ni el oxígeno ni el nitrógeno, por medio del agua o el aire, contaminen el lingote.

Fusión semi-continua, CHM (Cold Hearth Melting)

Este método utiliza un molde de cobre refrigerado por agua para extraer el calor y conformar el lingote. El titanio se funde mediante un arco de plasma o un haz de electrones y, en ambos casos, se debe tener en cuenta que el calor aportado al metal y el calor que se extrae por el molde se equilibran generalmente. Esto mantiene una fina capa de material sólido en contacto con el hogar evitando así cualquier tipo de contaminación del titanio y su aleación.

La fusión semi-continua es un proceso de fundición que muestra ciertas ventajas con respecto al VAR:

- Es posible controlar el tiempo de residencia; lo cual evita la segregación que puede tener lugar durante el VAR.
- Introduce la gravedad como una herramienta que permite eliminar inclusiones de compuestos y elementos como el carburo de wolframio o el tungsteno, entre otros.
- Es más eficiente.
- Permite una monitorización del proceso más precisa, pues se puede implementar mejor.

Hay dos tipos de hornos de fusión semi-continua:

- PAM: fundición por arco de plasma (Fig. 1.24).

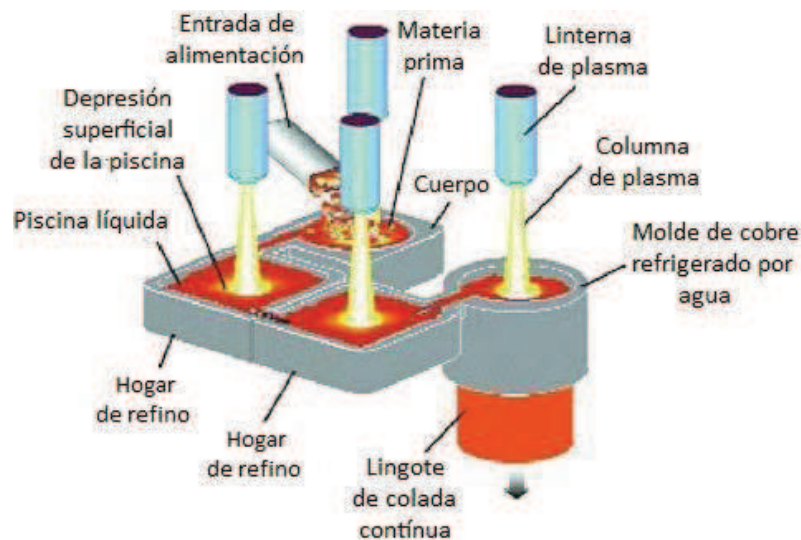


Figura 1.24 - Horno de fundición por arco de plasma [17]

- EBM: fundición por haz de electrones (Fig. 1.25)

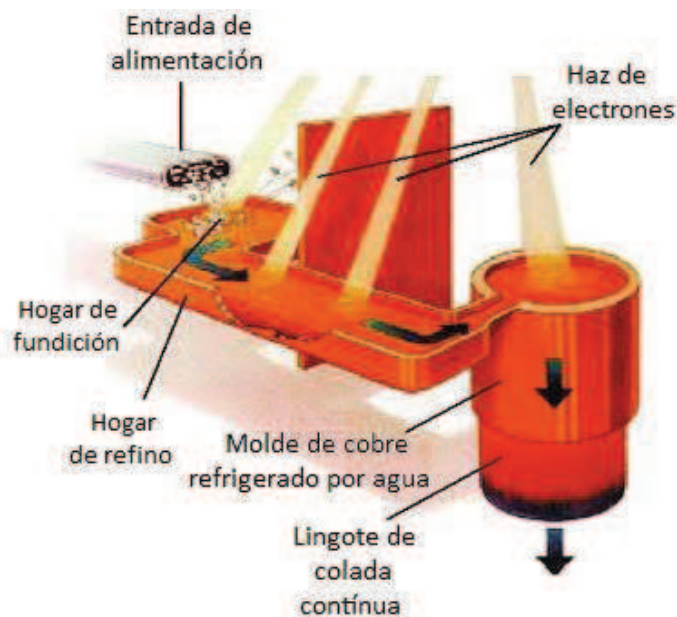


Figura 1.25 - Horno de fundición por haz de electrones [17]

Estos dos procesos son muy similares en todos los aspectos excepto en lo referente a la presión de trabajo y en lo que refiere al método de fundición del material. La fundición por haz de electrones opera en vacío, mientras que la fundición por arco de plasma lo hace con presión parcial de argón.

A pesar de las ventajas que presentan con respecto al VAR, es un horno de este tipo en el que se debe efectuar la última fundición. Esto se debe a que durante la fundición en hogar frío pueden quedar atrapadas en el lingote pequeñas burbujas del gas inerte que, al ser inerte, tan sólo genera poros. Así, el VAR permite la eliminación de dichos poros y la homogeneización del lingote. La desventaja que presenta este último paso es la posibilidad de introducir inclusiones intersticiales.



Figura 1.26 - Lingotes de titanio

1.2.4. Procesado primario

El acondicionamiento del lingote permite la generación de una superficie homogénea y libre de concentradores de tensión. Esto reduce el riesgo de rotura de la pieza durante las operaciones que sufra posteriormente. El acondicionamiento se logra mediante el mecanizado de la superficie del lingote, en un torno de características especiales, con el fin de retirar la capa superficial contaminada por el contacto con el aire a alta temperatura.

Tras el acondicionamiento, el lingote inicial se puede convertir en un tocho cuadrado, rectangular o circular con las aristas vivas o redondeadas a través de una serie de tratamientos termomecánicos tal y como se detalla en la Figura 1.27. En primer lugar, se homogeneiza el tocho manteniendo la temperatura por encima de la temperatura de transición β para eliminar defectos internos como poros o segregaciones. Tras ello, se introduce el tocho en una prensa de forja con una temperatura de nuevo superior a la de transición β provocando una reducción del espesor de, aproximadamente, el 40%. A continuación, la pieza se enfría forzosamente con aire para ser de nuevo calentada y deformada; esta vez por debajo de la temperatura de transición β para que recrystalice. Después, la pieza se enfría al aire de forma natural.

Los dos siguientes trabajos en caliente se pueden repetir tantas veces como sea necesario, dependiendo de las propiedades mecánicas que se deseen alcanzar. Estos procesos en su orden de ejecución son:

1. Recalentamiento de la pieza por encima de la temperatura de transición β , reduciéndose al mismo tiempo el espesor, seguido de un enfriamiento rápido.
2. Recalentamiento por debajo de la temperatura de transición β , cuya velocidad de enfriamiento es variable.

Esta última etapa es especialmente útil para afinar la microestructura así como para homogeneizar el lingote.

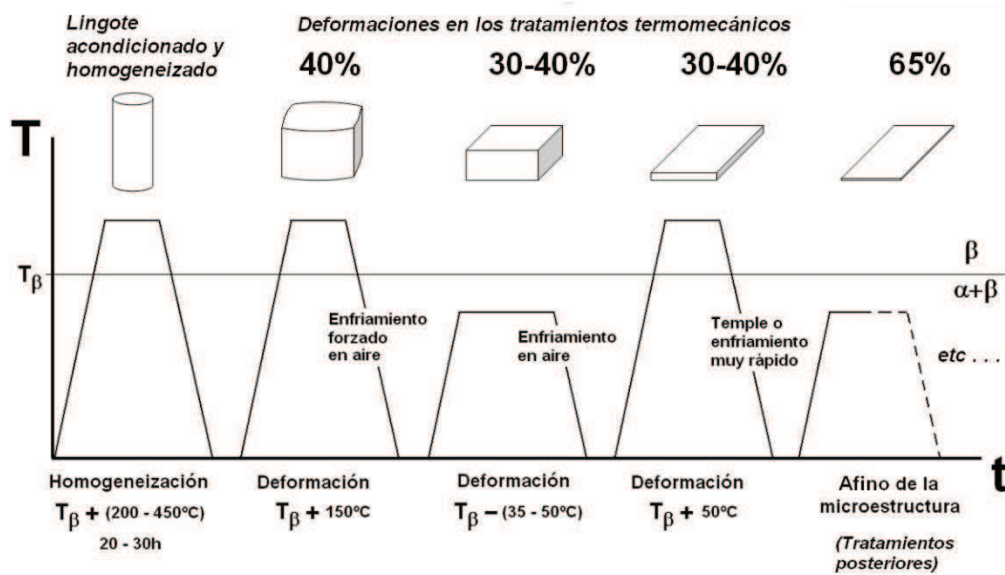


Figura 1.27 - Tratamientos termomecánicos en el procesado convencional del titanio [4]

Existen cuatro tipos básicos de productos primarios de titanio, que se reflejan en la Figura 1.28:

- Tocho: típicamente es redondo y se usa como material de partida para procesos como forja o extrusión.
- Barra: suele presentar un perfil circular o cuadrado que puede ser transformado por laminación para satisfacer una necesidad especial.
- Chapa: tiene un espesor superior a los 25mm.
- Lámina: es un producto cuyo espesor es igual o inferior a los 25mm.

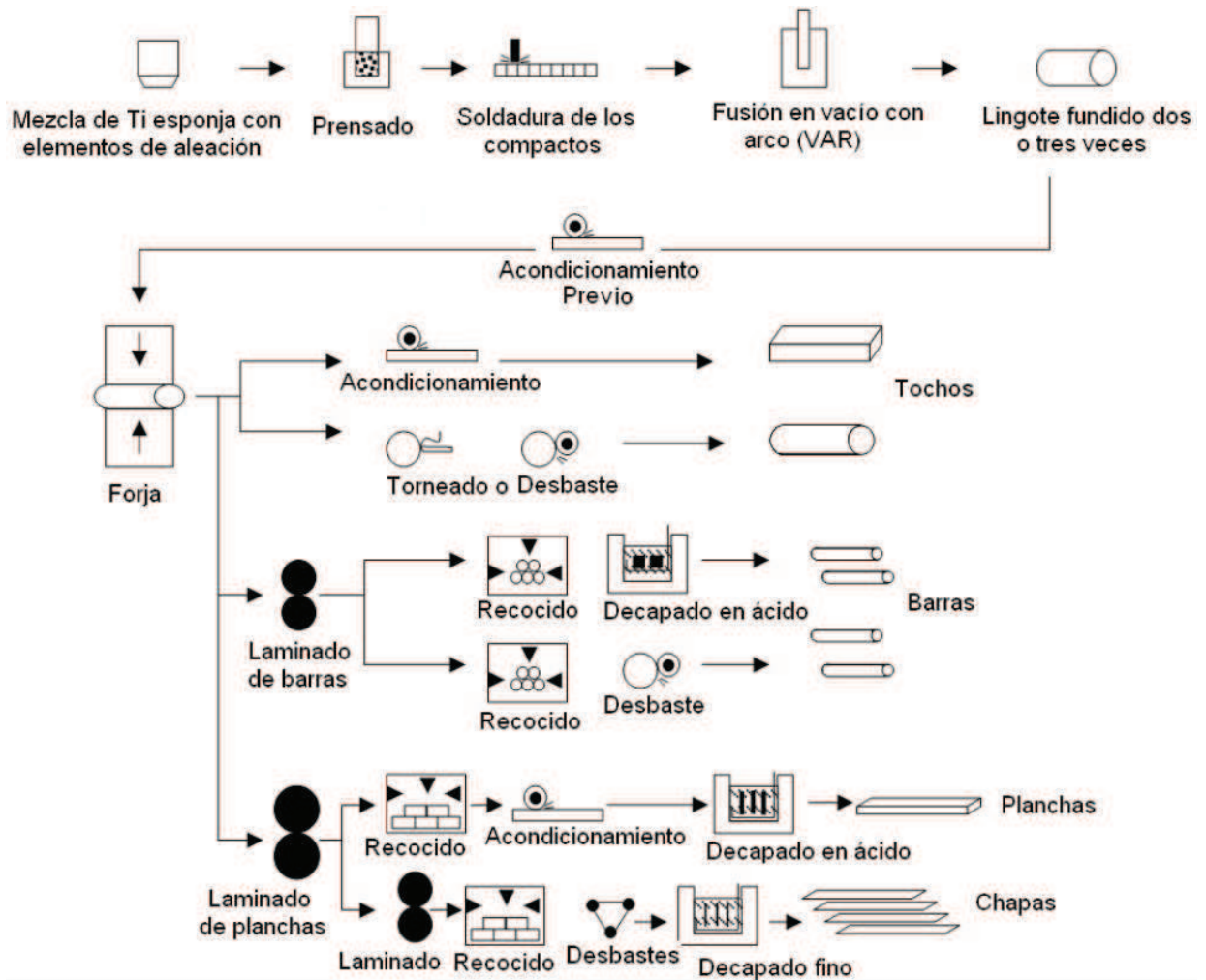


Figura 1.28 - Etapas del procesamiento convencional del titanio [4]

1.2.5. Procesado secundario

La transformación de los productos semielaborados de titanio en componentes finales es desempeñada por operaciones tales como moldeo, forja, mecanizado o extrusión. A continuación se ven las operaciones más relevantes en el procesamiento del titanio.

Moldeo

Los moldes que se utilizan son carburos, óxidos y nitruros; por lo que siempre reaccionan con el titanio. Por ello se requieren operaciones de mecanizado posteriores. A pesar de obtener piezas de propiedades y calidades aceptables, se usa el moldeo a la cera perdida cuando se requieren piezas más complejas o de mayor responsabilidad. De una u otra forma, si se desea obtener una mayor exigencia en las especificaciones, se debe someter la pieza a un prensado isostático en caliente tras ser moldeadas.

Mecanizado

El mecanizado del titanio es complejo debido a múltiples factores: alta reactividad química, baja conductividad térmica, bajo módulo elástico... Es por ello que se deben emplear bajas velocidades de corte y avances altos. Hay que tener cuidado con el desgaste adhesivo que provoca la incorporación no deseada de partículas de la herramienta de corte en la superficie de la pieza de titanio. Este desgaste desemboca en varias consecuencias:

- Rápido desgaste de una herramienta de corte de precio, generalmente, elevado.
- Heterogeneización de la superficie y, por lo tanto, de las propiedades de la pieza en dicha región.
- Anulación de la posibilidad futura del reciclaje del titanio.

Laminación anular

La generación de perfiles circulares tales como anillos y cilindros es fácilmente conseguida mediante el proceso de laminación anular. Se parte de un tocho cilíndrico o barra a la que se le practica un Taladro pasante en el centro. Tras ello, se introduce el cilindro de pared gruesa en una máquina de laminación anular que consiste en dos rodillos que aplican presión circunferencialmente para conseguir tanto la disminución del espesor como el aumento del diámetro del cilindro. Se utilizan como cubiertas en motores de aviones y cohetes debido a sus buenas propiedades en la dirección circunferencial y a su superficie sin puntos de unión gracias a su singular fabricación (Fig. 1.29).

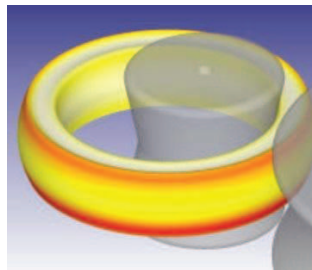


Figura 1.29 - Esquema del proceso de laminado anular [18]

1.2.6. Procesado del titanio por PM

1.2.6.1. Obtención del polvo

Casi todos los materiales pueden transformarse en polvo, pero el método seleccionado para fabricar dicho polvo depende de las especificaciones finales que el producto ha de tener.

El material de partida para la obtención de polvo de titanio pueden ser tres:

- Titanio esponja.
- Titanio lingote.
- Piezas recicladas de titanio en las que se asegura que no existen restos de otros materiales.

Los principales métodos de fabricación son los que a continuación se enumeran y se ven un poco más a fondo.

Proceso de electrodo rotativo, REP

El REP hace uso de un arco de tungsteno para fundir el titanio o su aleación mediante una alimentación rotatoria de material. El líquido se separa rápidamente en forma de gotas que se enfrían en contacto con la atmósfera circundante. Los polvos producidos por REP suelen presentar una geometría esferoidal y un tamaño entre 50 y 500µm [19].

Proceso de electrodo de plasma rotativo, PREP

El PREP usa, por el contrario, un arco de plasma para fundir la aleación con una alimentación y un mecanismo de enfriamiento análogos al REP.

La principal característica de ambos procesos es su capacidad para mantener un bajo contenido de elementos contaminantes. El PREP aventaja al REP en que es capaz de eliminar las inclusiones de tungsteno. Los polvos producidos por PREP suelen presentar una geometría esferoidal y un tamaño de partícula entre 50 y 500µm [19].

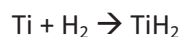
El material de alimentación es un electrodo en forma de barra. El plasma, de helio o argón, funde un extremo del ánodo que gira a gran velocidad, unas 15000rpm [20]. Esto hace que las gotitas de material fundido sean sometidas a una gran aceleración centrífuga, lo que desemboca en la solidificación de las gotitas en polvo con una geometría esférica.

Hidruración – Dehidruración, HDH

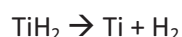
El titanio tiene una fuerte afinidad por el hidrógeno y los hidruros estables cuando es calentado en una atmósfera de hidrógeno a una temperatura superior a 650°C. Los hidruros son quebradizos, lo cual es aprovechado por el proceso HDH para aplastarlos y molerlos para producir hidruro de titanio en polvo. Cuando se recalienta, con alto vacío, por encima de los 350°C el polvo de hidruro de titanio, el hidrógeno es liberado y se elimina; lo que da lugar a un polvo de titanio dehidrurado [21].

Es un proceso utilizado principalmente para la producción de polvo de metales reactivos. El polvo suele presentar morfologías de tipo irregular o angular. El procedimiento tiene lugar en dos etapas:

- Conversión del metal reactivo en hidruro mediante una reacción con hidrógeno:



- El hidruro resultante es descompuesto en polvo metálico tras calentarlo en vacío a la misma temperatura que tuvo lugar la reacción anterior:



Atomización en plasma

La Figura 1.30 ilustra el proceso de atomización en plasma. Un alambre de titanio es alimentado de forma continua, mientras que los sopletes de plasma derriten el material al someterlo a una temperatura superior a los 10000°C [22].

Las partículas fundidas de titanio se dispersan y caen en un depósito dispuesto con una camisa a través de la que circula agua para enfriar el material recogido. Así, las partículas tienen una morfología esférica perfecta cuyo tamaño de partícula oscila entre 1 y 200 μm .

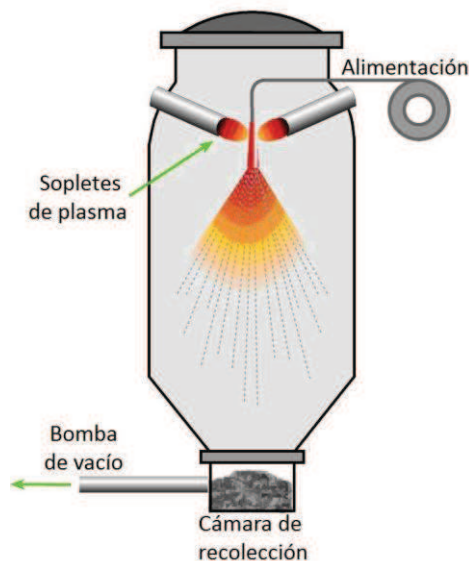


Figura 1.30 – Esquema del proceso de atomización en plasma [22]

Espanja

Consiste en la trituración mecánica del titanio esponja. El polvo obtenido por estas cuatro técnicas es grueso e irregular y su tamaño oscila entre 1 μm y del orden de varios milímetros. Las cuatro técnicas se combinan frecuentemente con el fin de obtener polvo de menor tamaño.

1.2.6.2. Técnicas para el procesado PM

Compactación uniaxial

En este proceso la presión se transmite en una única dirección. Esto conlleva limitaciones de tamaño y forma en la pieza final. Sin embargo, se pueden conseguir piezas de gran complejidad. La densidad final del material nunca es igual a la teórica por lo que a continuación se explica.

Al aumentar la presión de compactación se produce un aumento de los puntos de contacto entre las partículas, lo que conlleva la disminución de las fuerzas de cizalladura dentro del compacto. Dado que la presión de compactación es constante, el esfuerzo de cizalladura decreciente se encontrará con un límite elástico en aumento, debido al endurecimiento por deformación, por lo que el proceso de densificación se detendrá.

Una vez la pieza ha sido compactada, se sinteriza a temperatura, tiempo y velocidades de calentamiento controladas en un horno de alto vacío. El rango de temperaturas óptimo para reducir la presencia de oxígeno y nitrógeno se sitúa entre 1200°C y 1300°C [23].

Compactación isostática en frío

La compactación isostática en frío, o CIP en inglés, es un proceso que permite la compactación del polvo dentro de un molde elástico hermético gracias a la aplicación de presión por medio de un líquido, generando así la pieza en verde. El líquido suele ser una mezcla de agua con un inhibidor de la corrosión, alcanzándose presiones que oscilan entre los 200 y los 400MPa.

Previamente a la compactación, tiene lugar la mezcla de los componentes hasta conseguir una composición homogénea.

Una vez la pieza ha sido compactada, se sinteriza a temperatura, tiempo y velocidades de calentamiento controladas en un horno de alto vacío llegándose a obtener piezas con una densidad del 99% de la densidad teórica. Si, adicionalmente, se aplicase un procesamiento posterior por HIP, se podría alcanzar una densidad del 99,8% con polvos de esponja y del 100% con polvos HDH.

Aun así, no resulta sencillo eliminar toda la porosidad residual, en el caso del polvo de esponja, debido a que durante el proceso de fabricación quedan inclusiones de cloro que, en la sinterización, subliman y permanecen en su interior.

Otra técnica de compactación y sinterización es la denominada CHIP que consiste en la combinación de las técnicas de compactación isostática en frío y en caliente; y cuyo diagrama esquemático puede verse en la Figura 1.31. En una primera etapa se mezclan los polvos que posteriormente son compactados en frío. Tras ello, se sinteriza en un horno de alto vacío para, seguidamente, ser compactada en caliente con el fin de eliminar la porosidad residual.

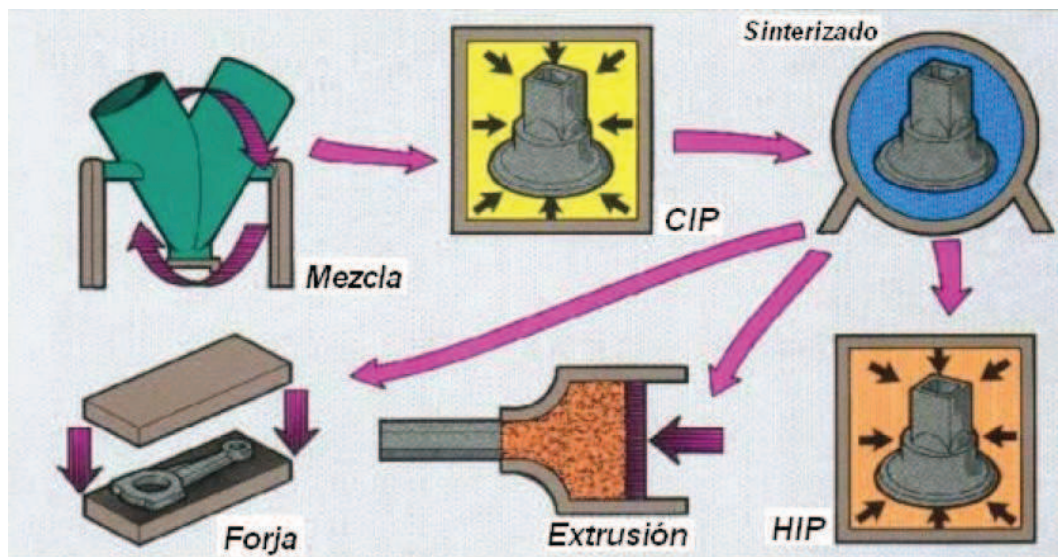


Figura 1.31 - Diagrama esquemático del proceso CHIP [3]

Prensado isostático en caliente

El prensado isostático en caliente, HIP en inglés, persigue la obtención de piezas con una densidad igual a la teórica. Existen dos variantes de este proceso en función del estado del material de partida.

La primera variante consiste en introducir la pieza previamente sinterizada cuya porosidad se desea eliminar con el HIP. Tras ello se obtiene una pieza con la geometría inicial pero con la microestructura carente de porosidad.

La segunda variante parte del polvo de la aleación que se desea sinterizar y se encapsula al vacío antes de introducirlo en la prensa. Estas cápsulas, generalmente metálicas o cerámicas, se separan del material tras el proceso. Así, se obtiene una preforma con densidad cercana a la teórica pero que requiere ser mecanizada para alcanzar la geometría final. A través de esta técnica se pueden obtener piezas pulvimetalúrgicas con características inalcanzables de cualquier otra forma.

En las prensas HIP se emplea argón como fluido para aplicar presión, generalmente entre 100 y 300MPa. Las temperaturas de trabajo varían entre 900°C y 1200°C en función de la aleación a procesar. Suelen ser equipos complejos a causa de la simultaneidad de la aplicación de temperatura y presión. Adicionalmente requieren usar mucho gas lo que aumenta, aún más, los costes de operación de este equipamiento. En la Figura 1.32 se muestra el esquema de una instalación de presión isostática en caliente.

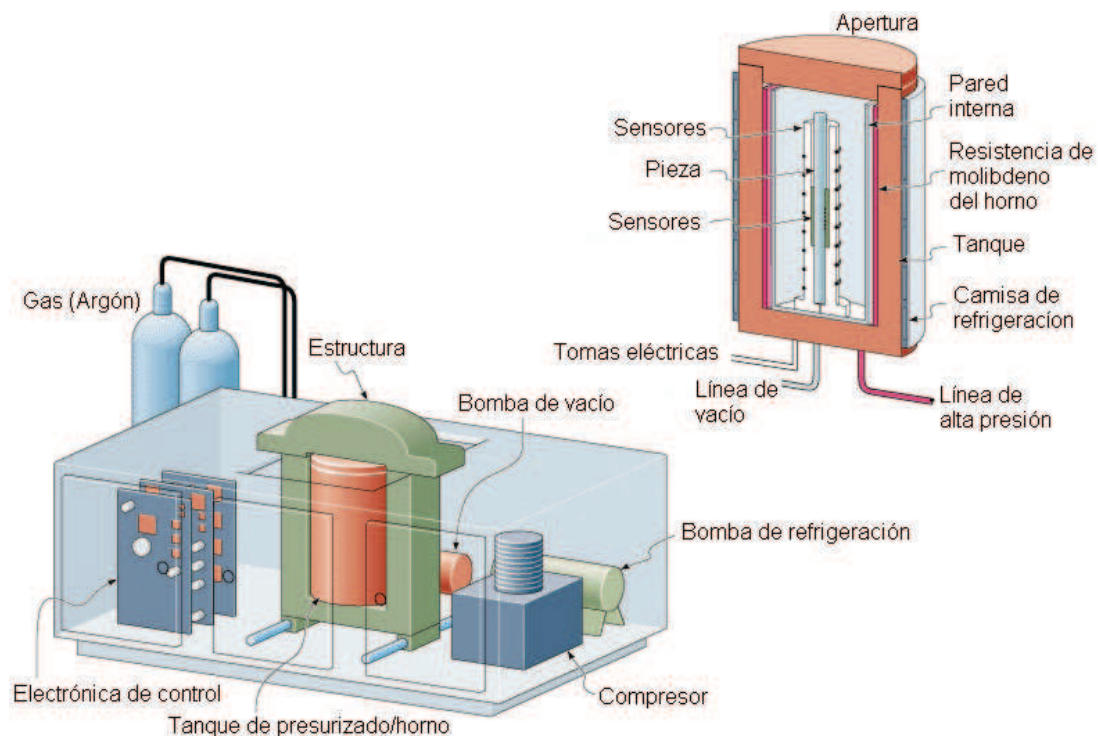


Figura 1.32 - Esquema de una instalación de HIP [4]

Moldeo por inyección de polvos

El moldeo por inyección de polvos, o PIM en inglés, principia con la mezcla de un ligante polimérico con los polvos del material que se va a inyectar. Previamente a la inyección se ha de homogeneizar la mezcla hasta que las propiedades sean las adecuadas para dar inicio al proceso. Tras ello, el compuesto se inyecta a presión en un molde con lo que se obtiene la pieza en verde. Posteriormente se elimina el ligante mediante un proceso ya sea químico o térmico para obtener la pieza en marrón. Por último, se sinteriza el material (Fig. 1.33).



Figura 1.33 - Etapas del proceso de moldeo por inyección de polvos [24]

Laserforming

El proceso de conformado por láser o laserforming permite la fabricación de piezas de gran tamaño, con geometrías complejas y de gran precisión dimensional. Dicho proceso comienza con la creación de un modelo en tres dimensiones mediante software CAD de la pieza que se desea fabricar. Tras ello, el láser comienza a depositar material al tiempo que describe las trayectorias precisas para crear la pieza fundiendo polvo en ese mismo instante (Fig. 1.34).

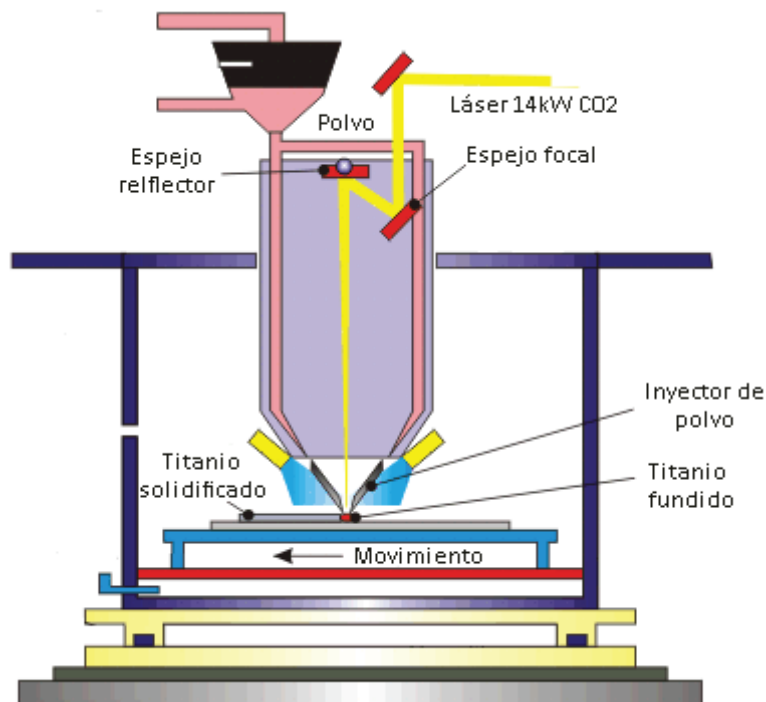


Figura 1.34 - Deposición de polvo mediante laserforming [25]

1.2.7. Estado del arte

Para disminuir el coste final de una aleación podemos atender o bien a la composición de dicha aleación o bien al procesado y técnicas empleadas. De esta forma la vía pulvimetalúrgica surge como alternativa al procesado convencional ya que permite reducir costes mediante la eliminación de operaciones de mecanizado posteriores; tal y como ha afirmado Froes [26]. Saito ha definido algunas pautas para el desarrollo de materiales compuestos que utilizan titanio como base por vía pulvimetalúrgica intentando reducir el coste final reduciendo las operaciones de tras el procesado [27]. Otros autores han estudiado composiciones comerciales procesadas por técnicas pulvimetalúrgicas de bajo coste [28, 29, 30, 31, 32, 33]. Liu ha diseñado aleaciones Ti-xFe con un contenido en peso de hierro inferior al 5% haciendo uso de técnicas pulvimetalúrgicas [34].

Froes y Friedrich han analizado la introducción del titanio en la industria de la automoción y han establecido un precio máximo del producto fabricado entre 6\$ y 10\$ por kilogramo para conseguir la entrada del titanio en el sector del automóvil [35, 36].

Actualmente existen algunas aleaciones comerciales que han sido desarrolladas como alternativas más económicas a la aleación Ti-6Al-4V [19, 37]. Existen diversas aleaciones que ejemplifican este hecho tales como la aleación RMI Lowcost Alloy (Ti-6.4Al-1.2Fe), que sustituye al V por el Fe; o como las aleaciones Timetal 62S (Ti-6Al-2Fe-0.1Si) y Timetal 1023 (Ti-10V-2Fe-3Al). La aleación Timetal LCB (Ti-1.5Al-5.5Fe-6.8Mo) fue desarrollada 'ex profeso' para los muelles de la suspensión de automóviles y son un ejemplo de aleación de bajo coste en la que se emplean materiales de partida económicos.

Existen otras aleaciones con algún contenido en Cr o Fe, que se detallan a continuación:

- Tikrutan LT35: Ti-5Al-2.5Fe [37]
- Timetal 17: Ti-5Al-4Mo-2Sn-2Zr-4Cr [19]
- Ti-6-22-22S: Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr-0.25Si [37]
- Ti-15A: Ti-5Al-1.5Fe-1.4Cr-1.2Mo [37]
- Ti-2Fe-2Cr-2Mo [37]
- Beta-CEZ: Ti-5Al-2Sn-4Zr-4Mo-2Cr-1Fe [37]
- Ti-1.5Fe-2.25Mo-0.6Y [38]

El uso de aleaciones de base hierro permite reducir el coste de la composición. El inconveniente que presenta el hierro es que, junto con el titanio, pueden precipitar el intermetálico TiFe que fragiliza mucho el material. Por ello, las aleaciones de bajo coste que se emplean actualmente no superan el 5.5% en peso de hierro con el objetivo de evitar dicho problema. Además, la introducción de hierro dificulta el procesado convencional de las aleaciones al producirse la segregación de los metales durante la fusión de la aleación. Este problema se evita fácilmente gracias al procesado por vía pulvimetalúrgica.

2. Motivación y objetivos

El titanio presenta propiedades mecánicas y una resistencia a la corrosión superior a la de los aceros o las aleaciones de aluminio pero es, actualmente, un metal escasamente empleado en la industria debido a su elevado coste. Éste se debe al alto precio de los procesos de obtención del metal y a la necesidad de un procesado muy cuidadoso para evitar su contaminación. Por ello, la disminución del número de etapas de procesado permitiría reducir el coste de fabricación de la pieza final.

El procesado por vía pulvimetalúrgica es conocido por su capacidad para evitar y minimizar los desperdicios de material durante el procesado; al mismo tiempo que reduce las etapas de mecanizado. Por tanto, el procesado pulvimetalúrgico presenta características óptimas para la fabricación de aleaciones de titanio de bajo coste.

Para disminuir su precio, algunos fabricantes han propuesto algunas aleaciones de titanio de bajo coste basándose en el empleo de elementos de aleación que hagan más económica la composición final. Para ello se sustituyen elementos costosos como el vanadio por otros como el hierro, de precio inferior.

Se ha utilizado la Tesis Doctoral de un investigador como punto de partida, pero se ha usado un polvo con un tamaño inferior con el fin de comparar los resultados obtenidos en este proyecto con los del Doctor P. G. Esteban.

El objetivo principal del proyecto es el desarrollo de aleaciones de bajo coste por vía pulvimetalúrgica añadiendo polvos comerciales de acero inoxidable ferrítico 430 como fuente de Fe. Este polvo está compuesto principalmente por Fe y Cr, siendo betágenos ambos elementos. Ello requiere el cumplimiento de tres objetivos parciales:

1. Diseño de las aleaciones, siendo el hierro el principal aleante.
2. Determinación de las condiciones de procesado.
3. Evaluación de las propiedades mecánicas obtenidas.

3. Procedimiento experimental

3.1. Planteamiento

Las investigaciones previas [4] en este campo suponen el punto de partida tanto en la selección de las composiciones como en el procesado y la caracterización de los materiales producidos.

Para alcanzar los objetivos propuestos para este estudio, se han fijado ciertos parámetros del proceso y se ha planteado el estudio de otros, tal como se indica a continuación:

- Parámetros fijos:
 - Tipo de polvo de Ti: HDH con pureza superior al 99,6%.
 - Tamaño del polvo de titanio: $<75\mu\text{m}$.
 - Aleante: acero inoxidable ferrítico AISI 430 LHC.
 - Tamaño del polvo del aleante: $<22\mu\text{m}$.
 - Condición de sinterización: tiempo 60 minutos.
 - Velocidad de calentamiento y enfriamiento en la sinterización: $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

- Parámetros variables:
 - Contenido de acero inoxidable en la composición: 6.31% y 8%.
 - Presión de compactación: 300MPa, 400MPa, 500MPa, 600MPa y 700MPa.
 - Temperatura de sinterización: 900°C, 1200°C y 1300°C.

Por un lado, se ha estudiado la dependencia existente entre la densidad en verde de uno y otro contenido en acero con la presión de compactación aplicada. Y por otro lado, con probetas de las aleaciones compactadas a 700MPa de los dos contenidos de acero, se ha estudiado la influencia que tiene la temperatura de sinterización sobre las propiedades finales y la microestructura. Todo ello se esquematiza en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 - Esquema de los materiales utilizados y los parámetros variables

Polvo base	Polvo aleante 430 (% en masa)	Variables de procesado estudiadas	
		Presión de compactación	Temperatura de sinterización ⁽¹⁾
Ti HDH	6.31 (Ti-5Fe) 8 (Ti-7Fe)	300MPa	
		400MPa	900°C
		500MPa	1200°C
		600MPa	1300°C
		700MPa	

(1) Sólo para las probetas fabricadas con una presión de compactación de 700MPa

3.2. Materiales empleados

El polvo de titanio fue fabricado por el método de hidruración dehidruración (HDH). Las especificaciones no fueron facilitadas por el fabricante.

El acero inoxidable ferrítico AISI 430 LHC fue fabricado mediante atomización por agua por la empresa Sandvik. A continuación se muestra la tabla de propiedades especificadas por el fabricante.

Tabla 3.2 - Especificaciones del fabricante del polvo de acero inoxidable 430

Tamaño	Composición [% en peso]							Tamaño de partícula [μm]			Densidad [g/cm ³]
	C	Cr	Si	Mn	S	P	Fe	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	
<16μm	0.12	16-18	1	1	0.03	0.04	Balance	3.5	9.0	16.0	7.571±0.004

3.3. Diseño del material

El diseño del material se propone con el fin de estudiar una nueva composición que pueda suponer una reducción de costes con respecto a las composiciones convencionales ya que, en principio, los polvos del aleante son comerciales y más baratos.

3.3.1. Selección de los aleantes

Antes de seleccionar uno o unos aleantes en concreto hemos de fijar una serie de requisitos. En primer lugar, se han de seleccionar aquellos aleantes que contribuyan a obtener una composición más económica que las aleaciones comerciales. En segundo lugar, se deben considerar aspectos tales como los tiempos y temperaturas de procesado. Por último, como no puede ser de otra manera, las propiedades mecánicas también deben ser tenidas en cuenta antes de determinar los elementos de aleación.

La aleación Ti-6Al-4V se ha utilizado como patrón de referencia ya que es la aleación comercial más empleada en las industrias aeronáutica y aeroespacial. Por ello, vamos a observar y analizar los elementos de aleación de esta composición.

El uso del aluminio puede atender a muy diversas razones. Entre todas ellas las más destacadas son las que a continuación se mencionan. Por un lado, el aluminio estabiliza la fase α del titanio al tiempo que forma precipitados de Ti_3Al que consiguen endurecer la aleación. Mas, por otro lado, su presencia se ha limitado a un 6% en peso para evitar la formación de intermetálicos. Nótese que la presencia del aluminio también resulta importante porque permite reducir la densidad de la composición final.

Oxígeno, nitrógeno y carbono son también estabilizadores de la fase α pero que se encuentran, generalmente, en forma de impurezas que, como consecuencia, aminoran la ductilidad. Es por ello que su concentración está muy controlada a excepción del oxígeno; cuya introducción puede ser deliberada bajo la finalidad de incrementar algunas propiedades.

El vanadio es un estabilizador isomorfo de la fase β . El hecho de ser isomorfo conlleva que no forma intermetálicos con el titanio lo que, a su vez, implica la evasión del riesgo de fragilización a lo largo de toda su vida útil. Otros estabilizadores de la misma familia, como son el Ta, Nb, Mo o W, no sólo son más densos si no que además son más costosos. Esto no debe inducir a creer que el vanadio es barato pues siendo su contenido en peso es del 4% en la aleación Ti-6Al-4V y su uso contribuye en un 10% aproximadamente en el precio total.

Este proyecto está enfocado al estudio del hierro como elemento de aleación betágeno alternativo y de bajo coste frente a los utilizados comercialmente. Asimismo, se analiza la influencia del cromo como elemento de aleación secundario.

Así, quedan el hierro y el cromo seleccionados como aleantes. El uso del hierro responde a que los materiales basados en él son los más asequibles desde un punto de vista económico. Por otro lado, el cromo también es un estabilizador de la fase β .

Puesto que ambos elementos están presentes en los aceros inoxidable se va a seleccionar un polvo comercial de acero inoxidable como fuente de los elementos de aleación. Con el fin de concretar un poco más, se hará uso del acero inoxidable ferrítico AISI 430 LHC cuya composición nominal se muestra en la Tabla 3.3 Esta decisión permite la adquisición de materiales disponibles en el mercado mientras que si se hubiesen calculado unos porcentajes de hierro y cromo “ex profeso” para esta aplicación, su adquisición individualizada hubiese aumentado el coste global.

Tabla 3.3 - Composición del acero inoxidable ferrítico 430 LHC

Elemento	Fe	Cr	C	Si	Mn	P	S
% en masa	79.81-81.81	16-18	0.12	1	1	0.04	0.03

3.3.2. Diseño de la composición

El hierro y el cromo son los elementos de aleación elegidos; por lo tanto, hay que determinar su concentración. Este punto del diseño de la aleación es de vital importancia pues de ello dependerán las propiedades mecánicas y la microestructura finales; así como otros parámetros del procesado como, por ejemplo, la temperatura de sinterización. Como ya se ha mencionado anteriormente, se ha escogido el acero inoxidable ferrítico 430 LHC como fuente de los elementos de aleación pues sus principales elementos son hierro y cromo.

Para el cálculo de la concentración del aleante y, por tanto, del hierro y el cromo; se hace uso de la ya mencionada ecuación de Molchanova [4]. Esta fórmula nos permite evaluar el efecto betágeno de un material o composición mediante su porcentaje y unos factores correctores. A continuación se muestra de nuevo dicha ecuación:

$$[Mo]_{equivalente} = [Mo] + 0.2[Ta] + 0.28[Nb] + 0.4[W] + 0.67[V] + 1.25[Cr] + 1.25[Ni] + 1.7[Mn] + 1.7[Co] + 2.5[Fe]$$

Se desea obtener dos aleaciones que contendrán un 7% en peso de hierro y un 5% en peso de hierro, de manera que se puedan comparar los resultados con los obtenidos en trabajos previos con los mismos porcentajes de Fe. Gracias a la ecuación de Molchanova se llega a que el porcentaje en peso de acero inoxidable que cumple dichos porcentajes de hierro son, respectivamente, 7.69% en peso y 6.31% en peso de acero inoxidable 430.

Puesto que la diferencia existente entre ambas aleaciones de acero inoxidable es muy baja, se debe modificar uno de los dos con el fin de que esa diferencia aumente. Asimismo, al incrementar la diferencia, la comparación del resultado será más significativa y arrojará más luz sobre la importancia de las composiciones y su diseño. Por lo tanto, se decide modificar unos de los dos porcentajes para aumentar su diferencia.

Estudios efectuados sobre la influencia del porcentaje de hierro en peso sobre las aleaciones de titanio con hierro por otros investigadores indican que usar menos del 5% en peso de hierro no es recomendable pues incrementa los tiempos y temperaturas de sinterización del material. Así, es la aleación del 7.69% en peso de acero inoxidable 430 la que se modifica hasta un 8% en peso. Este incremento permite lo mencionad en el párrafo anterior al tiempo que se encuentra alejado del punto a partir del cual se producen problemas por la formación de intermetálicos.

Finalmente, las composiciones a estudiar son las que se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 - Composición de las aleaciones a estudiar. Relación final entre los porcentajes en masa de acero inoxidable 430 y de hierro

Nomenclatura	Hierro (% masa)	Acero inoxidable 430 (% masa)
Ti-5Fe	5	6.31
Ti-7Fe	7.28	8

3.4. Mezclado y caracterización de los polvos

El estudio y análisis del polvo base y de las composiciones se ha efectuado atendiendo a diversas características:

- Preparación de las mezclas
- Densidad de las mezclas
- Tamaño de partícula
- Análisis químico

3.4.1. Preparación de las mezclas

Para obtener las dos composiciones objeto de estudio, las cantidades exactas del polvo base y del polvo aleante se pesaron en una balanza cuya precisión es de 10^{-2} gramos.

Con el fin de garantizar la homogeneidad de la mezcla los polvos se introducen en un mismo envase, el cual se coloca en una mezcladora tipo “túrbula” durante 60 minutos.

3.4.2. Densidad de las mezclas

La densidad de los polvos de las mezclas se ha medido con un picnómetro de helio cuyo fabricante es Mricomeritics siendo AccuPyc 1330 Gas Pycnometer el modelo.

Este instrumento mide la presión en dos cámaras en las que tiene lugar una expansión isoterma de helio comprimido. Esto provoca una disminución de presión que, una vez conocidas las presiones inicial y final, y los volúmenes calibrados, permite calcular el volumen de la muestra. Para medir la masa a estudiar se usó una báscula de 10^{-4} gramos de precisión.

La densidad del aleante fue proporcionada por el fabricante, mientras que la del polvo base fue tomada la de una investigación de un compañero del Departamento [3]. Estos valores, nos permiten corroborar la densidad de las mezclas a través de la regla de las mezclas. Esta regla se basa en la adición de volúmenes, y se utiliza la fórmula:

$$\rho_{mezcla} = \rho_{Ti} \cdot (1 - x) + \rho_{430} \cdot x$$

Donde,

ρ_{mezcla} es la densidad de la aleación calculada por la regla de las mezclas (g/cm^3)

ρ_{Ti} es la densidad del titanio (g/cm^3)

ρ_{430} es la densidad del acero 430 (g/cm^3)

x es la fracción en volumen del acero 430.

3.4.3. Tamaño de partícula

La medida del tamaño de partícula se ha efectuado mediante la difracción de láser en un equipo Malvern Mastersizer 2000. El equipo hace uso de la teoría de Fraunhofer.

Para caracterizar el tamaño de partícula del polvo se han usado los parámetros D_{10} , D_{50} y D_{90} . Estos, significan que el 10%, el 50% y el 90%, en volumen, de las partículas tienen un tamaño inferior al especificado para cada parámetro.

Se ha medido el tamaño de las partículas tanto de los polvos base como de los polvos de las mezclas.

3.4.4. Análisis químico

Se analizó el contenido de oxígeno y nitrógeno del polvo de las composiciones ya mezclado mediante el analizador LECO TC-500.

La determinación de O y N se ha llevado a cabo empleando el protocolo para la determinación de los mismos en metales reactivos/refractarios publicados por LECO [39, 40]. Dichos procedimientos se describen en las normas ASTM E-1409 y ASTM E-1937 [41, 42].

El conjunto de materiales y patrones empleados se detalla en la siguiente tabla.

Tabla 3.5 - Material empleado en la medida de oxígeno y nitrógeno en las muestras de titanio

Descripción	Referencia LECO
Crisoles de grafito	782-720
Nickel basket (UHP)	502-344
Patrón Ti: 0.047%O, 0.008%N	501-653
Patrón Ti: 0.139%O, 0.009%N	501-664
Patrón Ti: 0.306%O, 0.006%N	502-201

Cada punto de calibración se realizó con tres lingotes del patrón seleccionado.

3.5. Estudio del prensado

3.5.1. Aspectos generales

La compactación se ha realizado en una prensa uniaxial. Se han utilizado presiones entre 300 y 700MPa para realizar las curvas de compresibilidad de ambas composiciones y se han fabricado probetas a 700MPa para el estudio de sinterabilidad.

Todas las compactaciones tuvieron lugar a temperatura y humedad ambiente en una prensa uniaxial con matriz flotante.

El total de las probetas se compactaron lubricando tan sólo las paredes con el fin de evitar la contaminación del polvo de titanio no se usó ningún tipo de lubricación interna. Dicha lubricación se llevó a cabo de forma manual. El lubricante utilizado es estearato de zinc.

3.5.2. Densidad en verde

La compresibilidad indica la capacidad de un polvo para ser compactado mediante prensado uniaxial. Por lo tanto, la curva de compresibilidad de un material representa el aumento de la densidad en verde del polvo frente al incremento de la presión de compactación.

En este proyecto se ha analizado la compresibilidad de los dos materiales. Para ello se han compactado probetas a presiones desde los 300MPa hasta los 700MPa en intervalos de 100MPa. Se han tomado sus dimensiones y sus masas para así calcular la densidad en verde.

Las medidas de masa se han realizado en una báscula de 10^{-4} gramos de precisión mientras que las medidas geométricas se tomaron con un calibre y un micrómetro de 10^{-2} y de 10^{-3} mm de precisión respectivamente. Cabe destacar que los valores de ancho y espesor son el resultado de la media aritmética de tres medidas en puntos distintos de la probeta.

La densidad en verde se obtiene mediante la siguiente fórmula:

$$\rho_{verde} = \frac{m}{e \cdot b \cdot l}$$

Donde:

ρ_{verde} : densidad en verde de la probeta (g/cm^3)

m: masa (g)

e: espesor de la probeta (cm)

b: ancho de la muestra (cm)

l: largo de la probeta (cm)

Consecuentemente, la densidad relativa de las muestras se calcula con la siguiente ecuación:

$$\rho_{relativa}(\%) = \frac{\rho_{verde}}{\rho_{teórica}} \cdot 100\%$$

Donde:

ρ_{relativa} : densidad relativa del material medida en tanto por ciento (%)

ρ_{verde} : densidad en verde de la probeta (g/cm^3)

$\rho_{\text{teórica}}$: densidad teórica. En particular, en este proyecto se ha considerado la densidad obtenida con el picnómetro como la densidad teórica

3.5.3. Resistencia en verde

Para el cálculo de la resistencia en verde se ha efectuado un ensayo de flexión en 3 puntos, tal y como se muestra en la Figura 3.1. El ensayo arroja como resultado la fuerza máxima que ha soportado la probeta. Mediante una sencilla transformación se obtiene la resistencia en verde que caracterizan a las probetas.

$$\sigma = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot e^2 \cdot b}$$

Siendo:

σ : la resistencia en verde (MPa)

F: la fuerza máxima (N)

L: la distancia entre apoyos (25,4mm)

e: el espesor de la probeta (mm)

b: el ancho de la muestra (mm)

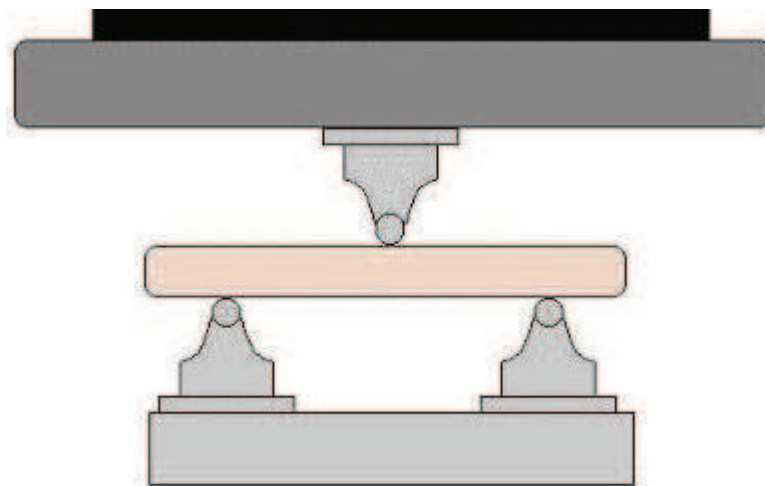


Figura 3.1 - Esquema de un ensayo de flexión en tres puntos

3.6. Estudio de la sinterización

La sinterización de las probetas se ha llevado a cabo en un horno tubular de alto vacío CARBOLITE HVT 15/50/450 con un nivel de vacío aproximado de 10^{-5} mbar. El tiempo de sinterización ha sido de 60 minutos para las tres temperaturas de sinterización estudiadas: 900°C, 1200°C y 1300°C.

Las probetas se apoyaron sobre un sustrato de sinterización compuesto por gránulos de ZrO_2 cuya misión es la de evitar el contacto del titanio con la barquilla de Al_2O_3 siendo el ZrO_2 más estable que la alúmina y, por lo tanto, reduciendo la probabilidad de contaminación de las probetas.

3.6.1. Análisis térmico diferencial

Se ha realizado el análisis térmico diferencial (DTA, del inglés Diferencial Termic Analysis) con el equipo SETSYS Evoluion 16/18 de SETARAM Instrumentation.

Las medidas se han efectuado en el intervalo de temperaturas entre 400°C y 1350°C con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10°C/min.

Se emplearon pocillos de ZrO_2 con tapa no estanca de Al_2O_3 para la muestra y la referencia, con una capacidad de 100µl. Se tomó un crisol vacío como referencia.

Los ensayos se han realizado con un flujo de gas Ar de 40ml/min. Las mezclas de polvo ensayadas se han prensado previamente a 700MPa tratando de reproducir la sinterización de los compactos en verde. Se ha tomado un peso en torno a 60mg en todas las muestras. Las curvas de DTA se han representado en µV/mg.

El cálculo de las áreas bajo los picos de reacción se ha realizado mediante el software SETSOFT 2000. La integración se ha efectuado seleccionando una línea base de orden 1, despreciando cambios en la capacidad calorífica entre reactivos y productos. El cálculo de las áreas permite el análisis comparativo de la energía desarrolladas en las reacciones, representando la variación de entalpía experimentada en la reacción.

3.6.2. Densidad

Para medir la densidad del material sinterizado se ha pesado la muestra, después se le ha aplicado una capa de laca para impermeabilizar la superficie y, para acabar, se ha medido el volumen haciendo uso del principio de Arquímedes sumergiendo la masa en agua. La medida de la masa sumergida en agua se realizó de acuerdo con la norma MPIF 42 que indica cómo determinar la densidad de productos de polvo compactados o sinterizados. El peso se midió en una balanza con una precisión de 10^{-4} gramos.

$$\rho = \frac{m_{seca}}{\left(\frac{m_{lacada} - m_{sumergida}}{\rho_{agua}}\right) - \left(\frac{m_{lacada} - m_{seca}}{\rho_{laca}}\right)}$$

Donde:

ρ : densidad de la muestra (g/cm^3)

m_{seca} : masa de la pieza en aire antes del lacado (g)

m_{lacada} : masa de la pieza en aire tras el lacado (g)

$m_{\text{sumergida}}$: masa de la pieza lacada sumergida en agua (g)

ρ_{agua} : densidad del agua ($0,977\text{g}/\text{cm}^3$)

ρ_{laca} : densidad de la laca ($1,2\text{g}/\text{cm}^3$)

Para calcular la densidad relativa de los materiales sinterizados, se ha aproximado la densidad teórica en este estado a la densidad obtenida con el picnómetro. Esta simplificación se debe a que ambos valores son, en realidad, muy próximos. Para el cálculo de la densidad relativa se hace uso de la fórmula que aparece en el apartado 4.2 de este capítulo.

3.6.3. Densificación

La densificación proporciona una medida del grado de sinterización que se ha alcanzado en los materiales respecto a la máxima variación que pueden experimentar. Dicha variación máxima es la diferencia entre la densidad en verde y la teórica. El grado de sinterización es la diferencia entre la densidad en verde y la del material sinterizado, y se calcula mediante la expresión:

$$\text{Densificación (\%)} = \frac{\rho_{\text{sinterizada}} - \rho_{\text{verde}}}{\rho_{\text{teórica}} - \rho_{\text{verde}}} \cdot 100$$

3.6.4. Variación dimensional

Se ha calculado la variación dimensional como la diferencia en tanto por ciento entre la longitud tras el sinterizado y la longitud en verde con respecto a la longitud en verde. Tal variación se ha medido en las tres dimensiones de la muestra: longitud, ancho y espesor.

$$\varepsilon (\%) = \frac{x_{\text{final}} - x_{\text{inicial}}}{x_{\text{inicial}}} \cdot 100$$

Siendo:

ε : variación (%)

x_{final} : dimensión tras el sinterizado (mm)

x_{inicial} : dimensión antes del sinterizado (mm)

A su vez, también se ha hallado la variación volumétrica de la muestra, lo que permite evaluar el efecto combinado de las variaciones dimensionales en los tres ejes.

$$\Delta V (\%) = \frac{V_{final} - V_{inicial}}{V_{inicial}} \cdot 100$$

Donde:

ΔV : variación volumétrica de la muestra (%)

V_{final} : volumen de la muestra tras la sinterización (mm^3)

$V_{inicial}$: volumen de la muestra antes de la sinterización (mm^3)

La longitud y el ancho de las muestras se han medido mediante un calibre cuya precisión es de 10^{-2}mm . El espesor se ha medido con un micrómetro con una resolución de 10^{-3}mm .

3.6.5. Variación de masa

La variación de masa se calculó, en tanto por ciento, como la relación entre la diferencia de la masa de la pieza sinterizada y la pieza en verde con respecto a la masa de la pieza en verde. Las medidas se han llevado a cabo en una balanza con una precisión de 10^{-4} gramos.

$$\Delta m (\%) = \frac{m_{sinterizada} - m_{verde}}{m_{verde}}$$

Siendo:

Δm : variación de masa sufrida por la muestra durante la sinterización (%)

$m_{sinterizada}$: masa de la muestra tras la sinterización (g)

m_{verde} : masa de la pieza en verde (g)

La masa tras la sinterización difiere de la inicial por diversos motivos como por ejemplo: pueden haberse incorporado elementos presentes en la atmósfera del horno y/o pueden haberse evaporado los lubricantes presentes en la superficie de la probeta tras la compactación.

La medida de la masa de las muestras se ha llevado a cabo en una balanza de precisión, con una resolución de 10^{-4}g .

3.6.6. Análisis por difracción de rayos X

Mediante la técnica de difracción de rayos X se han detectado las fases que constituyen estas aleaciones de Ti-Fe ya que, como se ha mencionado anteriormente, cuando el porcentaje de hierro es superior al 5% en peso cabe la posibilidad de que forme un intermetálico.

Se ha empleado el difractómetro automático Philips X'Pert-MPD con voltaje de 40kV e intensidad de 40 mA. Se ha realizado un barrido continuo en el intervalo 2θ desde 20° hasta 120° , con un paso del goniómetro de 0.02° y un tiempo de permanencia de 1.2 segundos en cada intervalo.

3.6.7. Análisis microestructural

Para la observación de la microestructura, las probetas sinterizadas se cortan y se embuten las muestras en resina, tras lo cual se desbastan con papel de carburo de silicio de granulometría decreciente (180, 320, 600 y 1000), usando agua como refrigerante. A continuación, la superficie se pule mediante el empleo de paños impregnados con una suspensión de agua y alúmina, Al_2O_3 , de $1\mu m$ de tamaño. Cabe añadir que las muestras han sido atacadas químicamente mediante ataque Kroll con el fin de revelar los microconstituyentes.

Posteriormente, se observa la microestructura de las muestras a través de un microscopio óptico. Tras ello, se analiza la microestructura mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) en un microscopio Philips XL 30 con emisión termoiónica de un filamento de wolframio. Las fases presentes se han observado en modo de electrones retrodispersados (BSE). Para la observación de la porosidad se ha empleado el modo de electrones secundarios (SE).

3.7. Caracterización mecánica

3.7.1. Ensayo de flexión

Se ha empleado una máquina de ensayo de flexión universal con una célula de carga de 5kN. La velocidad de desplazamiento es de 1mm/min.

Las propiedades mecánicas calculadas corresponden al material ya sinterizado sin tratamientos térmicos posteriores.

A partir de este ensayo se ha evaluado la resistencia máxima. Para calcular la resistencia a rotura (Transverse Rupture Strength, TRS) se utiliza la ecuación mostrada en el apartado 3.4.3 con la diferencia de que, en este caso, la distancia entre los apoyos es de 23.8mm.

3.7.2. Ensayo de dureza

El durómetro empleado ha sido el Wilson Wolpert Universal Hardness DIGITESTOR 930. Se ha usado la escala de dureza Vickers HV30 para caracterizar el material. Las medidas se han realizado conforme a la norma MPIF 43.

Los ensayos se han llevado a cabo sobre la superficie plana en contacto con el aire de las muestras montadas en resina, realizando un promedio de 3 medidas por cada probeta. Las medidas realizadas se han corregido mediante una recta de calibración que cubre el rango de dureza de los materiales y, además, proporciona un factor de corrección de la medida tomada en el equipo.

3.7.3. Análisis químico

Se han realizado análisis de oxígeno y nitrógeno en las muestras sinterizadas, empleando el mismo procedimiento explicado para el análisis químico de los polvos, descrito en el apartado 3.4.4.

4. Resultados y discusión

4.1. Caracterización de los polvos

4.1.1. Densidad teórica

En la Tabla 4.1 se muestra la densidad de cada aleación medida con el picnómetro de helio.

Tabla 4.1 - Densidad de las aleaciones obtenidas con el picnómetro

Aleación	Densidad [g/cm ³]
Ti-6.31%430	4.6752±0.0072
Ti-8%430	4.7191±0.0103

Para corroborar este resultado se procede al cálculo de la densidad teórica de las muestras a partir de las densidades dadas por el fabricante mediante la regla de las mezclas.

$$\rho_{mezcla} = \rho_{Ti} \cdot (1 - x) + \rho_{430} \cdot x$$

Donde,

ρ_{mezcla} es la densidad de la aleación calculada por la regla de las mezclas (g/cm^3)

ρ_{Ti} es la densidad del titanio (g/cm^3)

ρ_{430} es la densidad del acero 430 (g/cm^3)

x es la fracción en volumen de acero 430 (%)

La diferencia entre la densidad del Ti-6.31%430 de una y otra forma es del 0.86% mientras que la del Ti-8%430 es del 1.09%. La diferencia está calculada como a continuación se muestra.

$$Diferencia (\%) = \frac{\rho_{mezcla} - \rho_{picnómetro}}{\rho_{picnómetro}} \cdot 100\%$$

Siendo,

ρ_{mezcla} es la densidad de la aleación calculada por la regla de las mezclas (g/cm^3)

$\rho_{picnómetro}$ es la densidad de la aleación obtenida mediante el picnómetro (g/cm^3)

A continuación se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 4.2 - Densidades obtenidas a través de la regla de las mezclas

Aleación	Densidad [g/cm^3]	Diferencia [%]
Ti-6.31%430	4.7097074±0.004	0.73804
Ti-8%430	4.76132±0.004	0.89466

Puesto que la densidad calculada por la ley de las mezclas difiere de la obtenida con el picnómetro en, aproximadamente, un 1%, podemos considerar ambas densidades como la densidad teórica. En este proyecto se ha considerado la densidad obtenida con el picnómetro como la densidad teórica.

4.1.2. Tamaño de partícula

Las distribuciones de tamaño de partícula de todos los materiales se muestran en la siguiente figura.

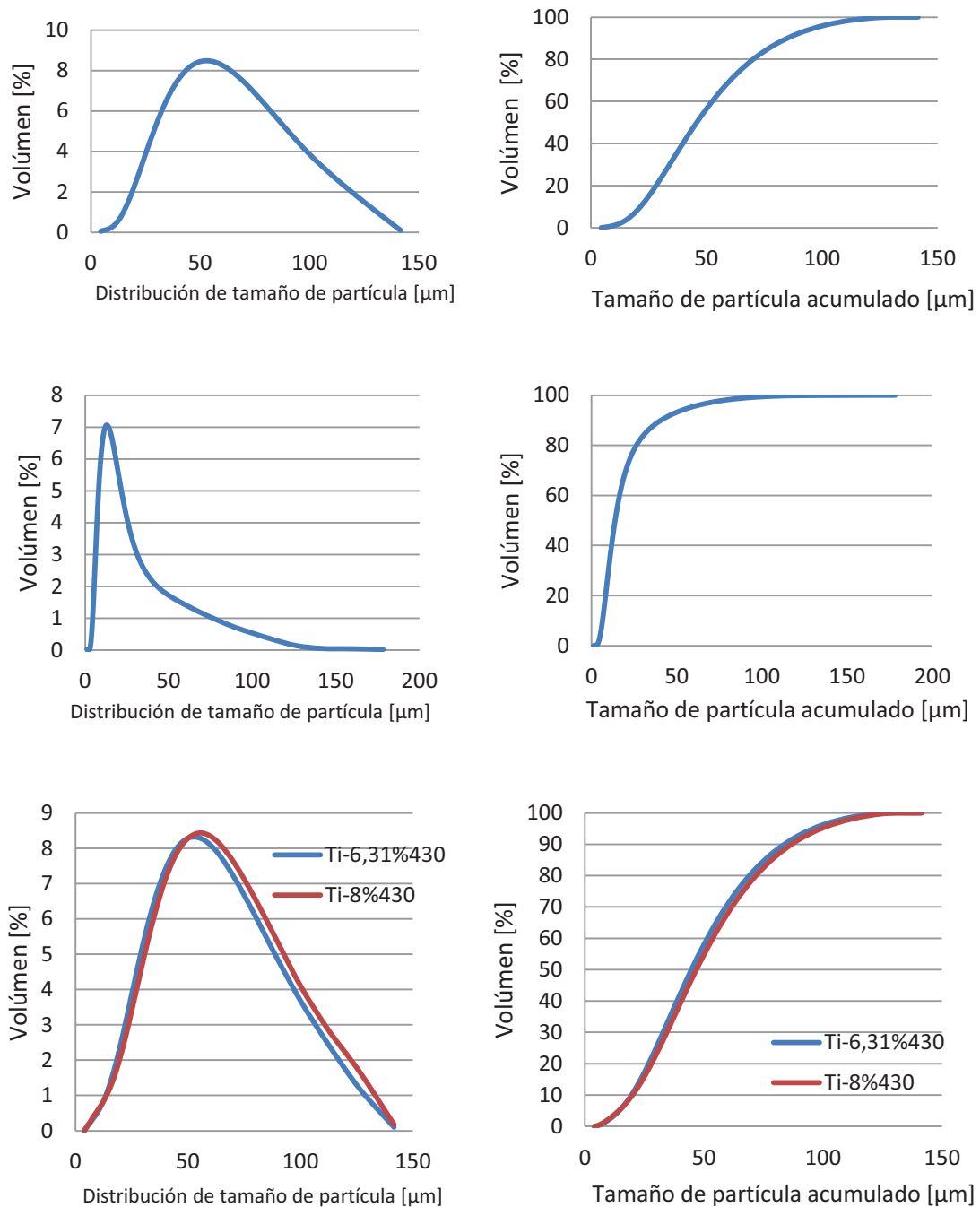


Figura 4.1 - De izquierda a derecha: distribución de tamaño de partícula y distribución de tamaño de partícula acumulada. De arriba hacia abajo: titanio, acero 430, y mezclas Ti-5Fe junto con Ti-7Fe

Los parámetros más destacados de estas distribuciones se muestran en la Tabla 4.6. Se observa que los valores obtenidos del ensayo de difracción por láser de los diámetros de los polvos de acero 430 son superiores a los diámetros máximos obtenidos a partir de los tamices empleados por el fabricante ($16\mu\text{m}$). Esta diferencia es debida a las diferentes técnicas de medida empleadas y a la morfología de las partículas. Por otra parte, se observa que las medidas del polvo de titanio HDH de los diámetros de partícula son inferiores a los dados por el fabricante ($75\mu\text{m}$). Además, dado que el porcentaje de adición de 430 al Ti es pequeño, la distribución de las mezclas es prácticamente igual a la del polvo de Ti.

Tabla 4.3 - Análisis del tamaño de partícula de los materiales

Material	Tamaño medio [μm]	D_{10} [μm]	D_{50} [μm]	D_{90} [μm]
Titanio	52,81	21.44	45.79	85.01
Acero 430	20,87	6.46	13.84	19.67
Ti-5Fe	51,47	19.57	44-77	83.77
Ti-7Fe	53,53	20.04	46.87	86.85

4.1.3. Análisis químico

El análisis químico de la Tabla 4.4 muestra que tanto el contenido de oxígeno como el contenido de nitrógeno son muy parecidos en los polvos de Ti-5Fe y de Ti-7Fe. Cabe reseñar que es el Ti-5Fe la composición que presenta un mayor contenido de oxígeno mientras que el Ti-7Fe presenta un mayor contenido de nitrógeno.

Tabla 4.4 - Análisis químico de los polvos mezclados

	%wt O	%wt N
Ti-5Fe	0.324 ± 0.003	0.0366 ± 0.0001
Ti-7Fe	0.315 ± 0.001	0.0423 ± 0.0003

Con el fin de conseguir una comparación más clara, se presentan los resultados de la Tabla 4.4 en forma de gráfica en la Figura 4.2.

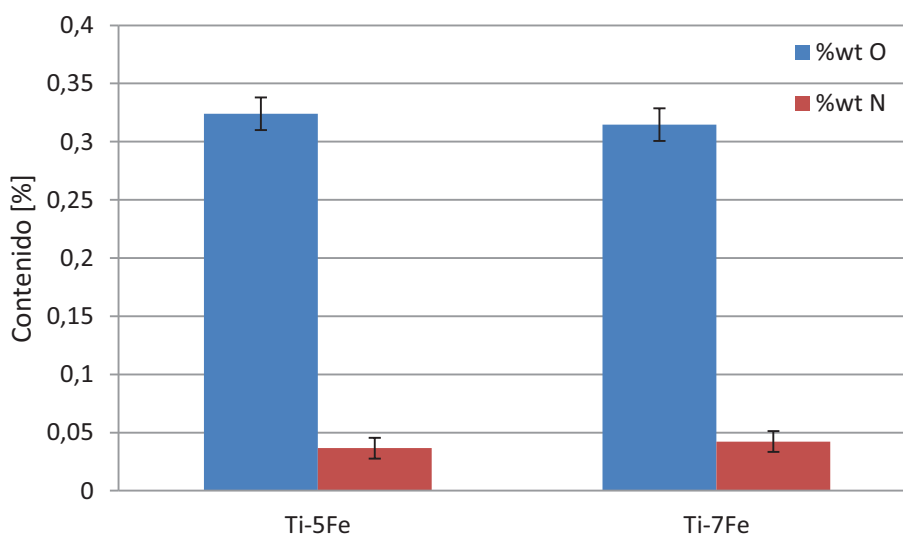


Figura 4.2 - Análisis químico de las mezclas de polvos

4.2. Estudio del prensado

4.2.1. Análisis de compresibilidad

En la Figura 4.3 se muestra la curva de compresibilidad de ambos materiales en términos de densidad relativa de los datos experimentales obtenidos.

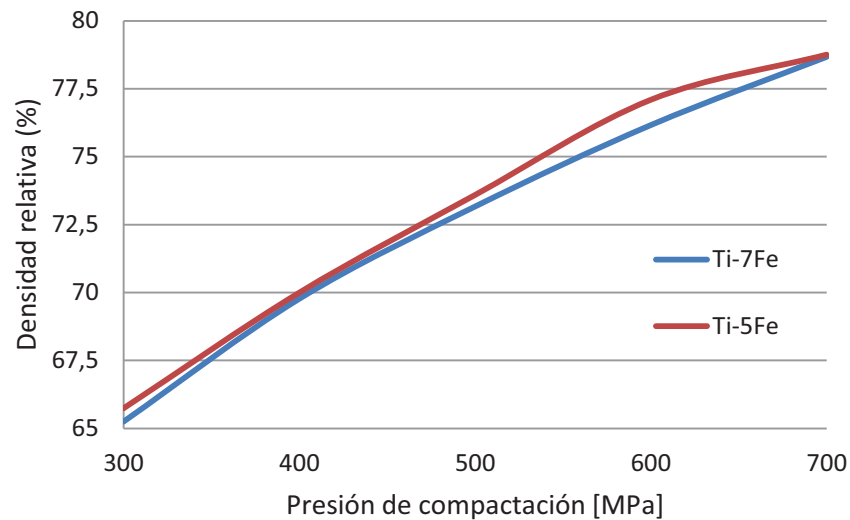


Figura 4.3 - Curva de compresibilidad en términos de densidad relativa.

La diferencia de compresibilidad de una material a otro es poco significativa pues la máxima diferencia no alcanza siquiera el 1%.

4.2.2. Resistencia en verde

Los resultados de resistencia en verde de ambas aleaciones medidas mediante un ensayo de flexión se muestran en la Figura 4.4.

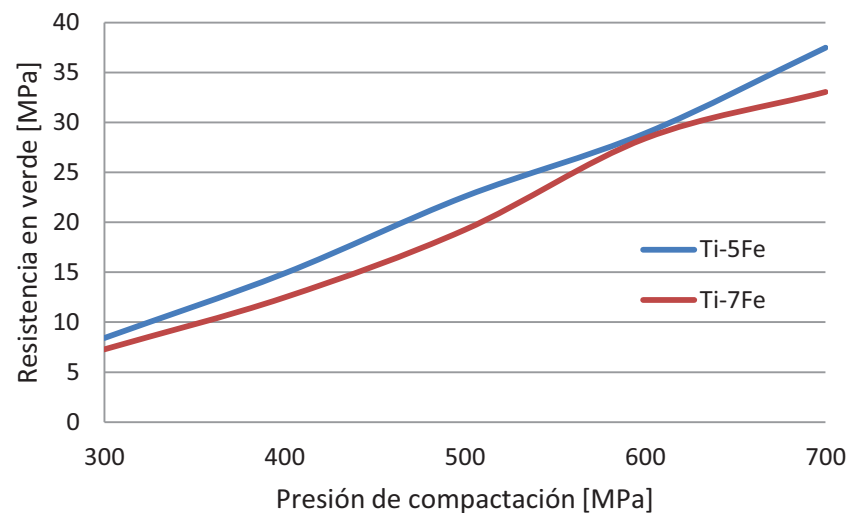


Figura 4.4 - Resistencia en verde de los materiales compactados a diferentes presiones

El aspecto general de esta gráfica se asemeja bastante a la curva de compresibilidad. Esto es debido a que la resistencia está directamente ligada con la densidad del material. Es por ello que, al aumentar la presión de compactación se incrementa la densidad en verde y, como consecuencia de este hecho, la resistencia en verde también aumenta. No se aprecian diferencias significativas entre las dos composiciones.

Los valores alcanzados a partir de 600MPa de presión de compactación son muy adecuados para la manipulación de las piezas, ya que se requieren valores por encima de 20MPa para ser manipulados con seguridad.

4.3. Estudio de la sinterización

4.3.1. Análisis térmico diferencial

En la Figura 4.5 se muestran las curvas de análisis térmico diferencial (DTA) para las dos composiciones sometidas a estudio: Ti-5Fe y Ti-7Fe.

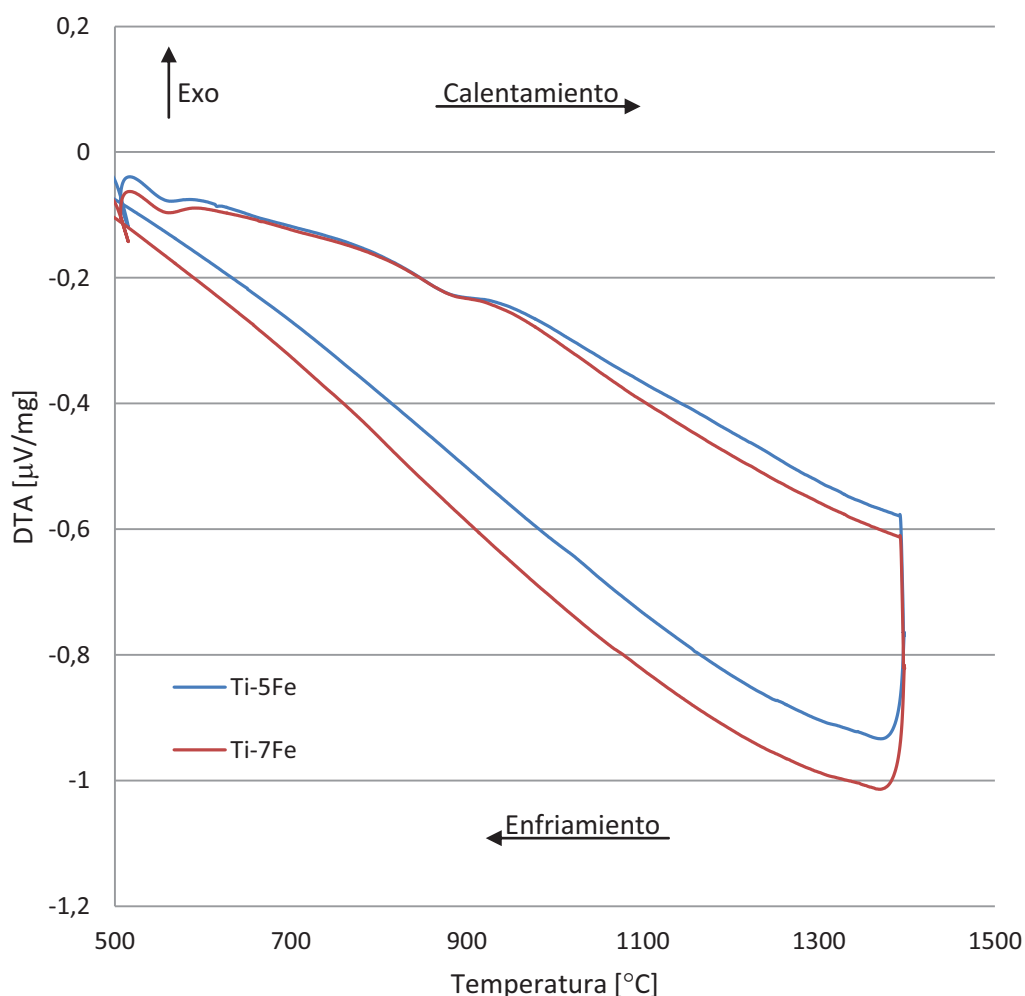


Figura 4.5 - Gráficos de DTA para Ti-5Fe y Ti-7Fe

Se observa que se produce una transformación endotérmica durante el calentamiento, correspondiente a la transformación alotrópica $\alpha \rightarrow \beta$ y que comienza a temperaturas en torno a 877°C, que es algo inferior a la temperatura de transformación del titanio puro, que es 882°C. Esta reducción de la temperatura de transformación se debe al carácter betágeno del Fe y del Cr, lo que indica que los elementos se están disolviendo en el titanio. Durante el enfriamiento no se observan las reacciones inversas a las producidas durante el calentamiento, debido a la irreversibilidad de la reacción Ti-Fe, y a la estabilidad de la fase β , que es retenida en la microestructura de forma metaestable. En estas curvas solo se observa un pico endotérmico, correspondiente como se ha dicho a la transformación de fase, pero en trabajos previos utilizando como aditivo polvo de mayor tamaño, se observaba un pico exotérmico que aquí no se observa. Esto se debe a la mayor difusión de los elementos de aleación en el titanio, dado el menor tamaño de partícula del polvo aleante.

A continuación se muestra en detalle la transformación endotérmica en la Figura 4.6.

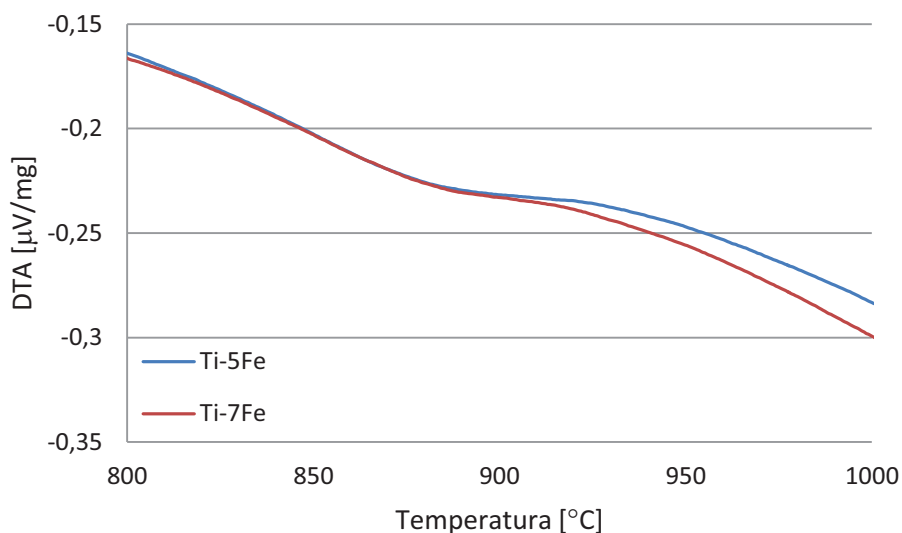


Figura 4.6 - Detalle de la transformación endotérmica

Las temperaturas de inicio de las transformaciones ('onset') y la temperatura alcanzada por el punto máximo del pico ('peak') se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 - Cálculo de las temperaturas de inicio de transformación y de máximo del pico para la transformación $\alpha \rightarrow \beta$.

Material	Transformación endotérmica $\alpha \rightarrow \beta$	
	Onset [°C]	Peak [°C]
Ti-5Fe	817.9	878.8
Ti-7Fe	818.4	876.4

En vista de los resultados arrojados por el ensayo, no se observa una influencia clara del contenido de Fe con las temperaturas de reacción ni con el área de los picos de transformación alotrópica, lo que permite predecir que el mecanismo de sinterización va a ser similar en ambos casos.

4.3.2. Densidad y densidad relativa

Los valores de densidad obtenidos se muestran en la Figura 4.7. En ambos materiales se observa un aumento de la densidad con la temperatura de sinterización obteniendo valores cercanos al 96% de la teórica a 1300°C. A su vez se aprecia el salto en torno al 10% de densidad en ambos materiales entre la sinterización a una temperatura de 900°C y las mismas condiciones pero a 1200°C.

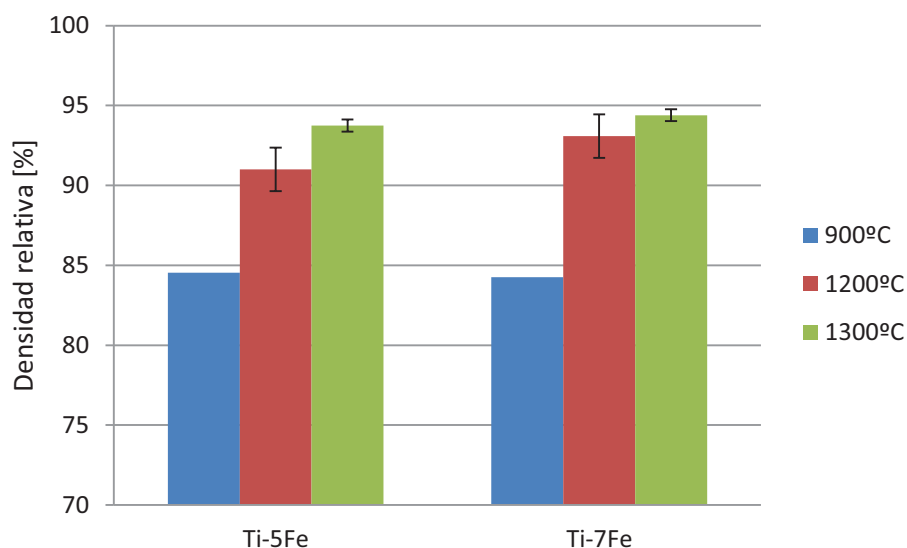


Figura 4.7 – Densidad relativa de los materiales sinterizados a diferentes temperaturas durante 1h

4.3.3. Densificación

Se presenta la densificación de ambos materiales en la Figura 4.8. Se aprecia un notable incremento de la densificación en función de la temperatura de sinterización, llegando a valores superiores al 82%.

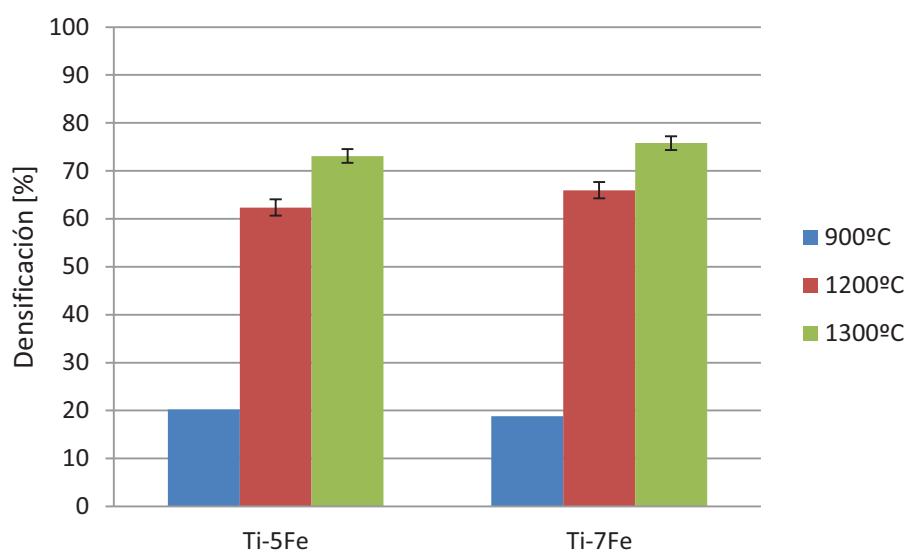


Figura 4.8 - Densificación de los materiales sinterizados a diferentes temperaturas durante 1h

4.3.4. Variación dimensional

En la Figura 4.9 se muestran las variaciones de longitud, ancho, espesor y volumen de los materiales sinterizados. Las elevadas contracciones dimensionales de los materiales implican variaciones volumétricas mayores, llegando a magnitudes superiores al 18%.

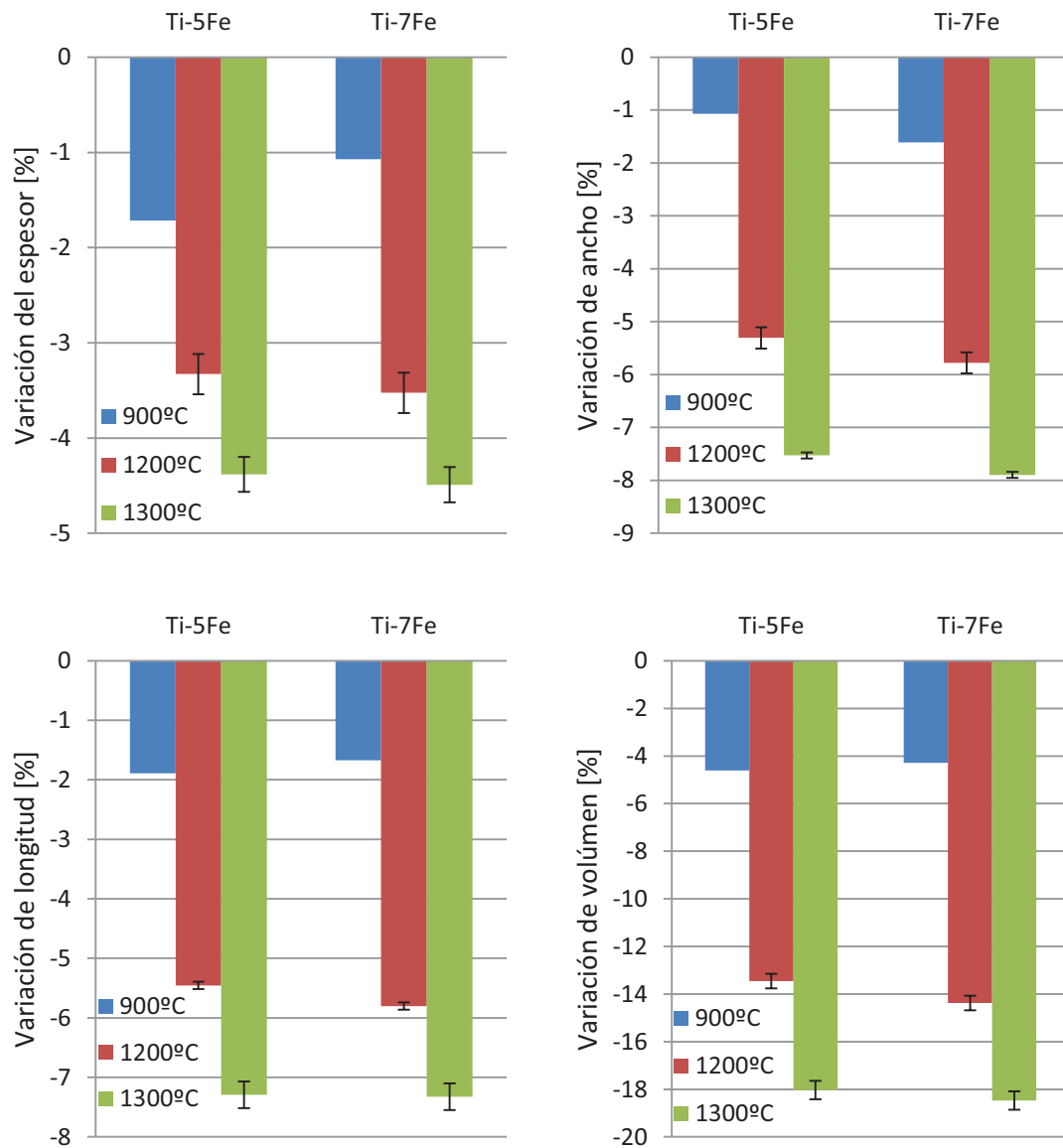


Figura 4.9 - Variaciones dimensionales de los materiales sinterizados a diferentes temperaturas durante 1h

4.3.5. Variación de masa

En la Figura 4.10 se muestra la variación de peso de los materiales tras la sinterización. El incremento de peso que sufren las muestras puede deberse a la incorporación de elementos presentes en el interior del horno a causa de usos anteriores del mismo. También puede deberse a la oxidación de las muestras.

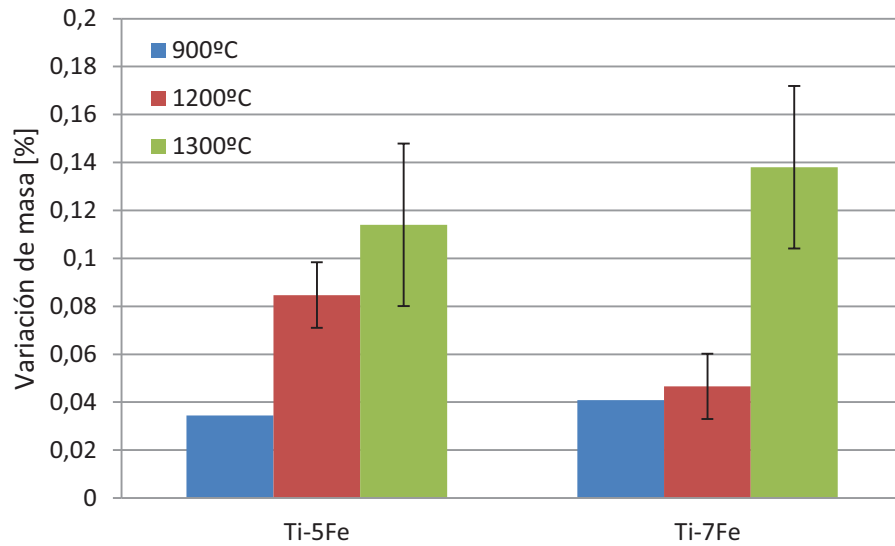


Figura 4.10-Variación de peso de los materiales sinterizados a diferentes temperaturas durante 1h

4.3.6. Análisis por difracción de rayos x

En la siguiente figura se muestran los difractogramas obtenidos para el Ti-6.31%430 y para el Ti-8%430 sinterizados ambos a 1200°C y 1300°C. Se han identificado en todas las muestras todos los picos de difracción, correspondientes a las fases α y β del titanio. En ningún caso se han encontrado picos del intermetálico TiFe. No se aprecian diferencias reseñables entre los dos materiales sinterizados a distintas temperaturas.

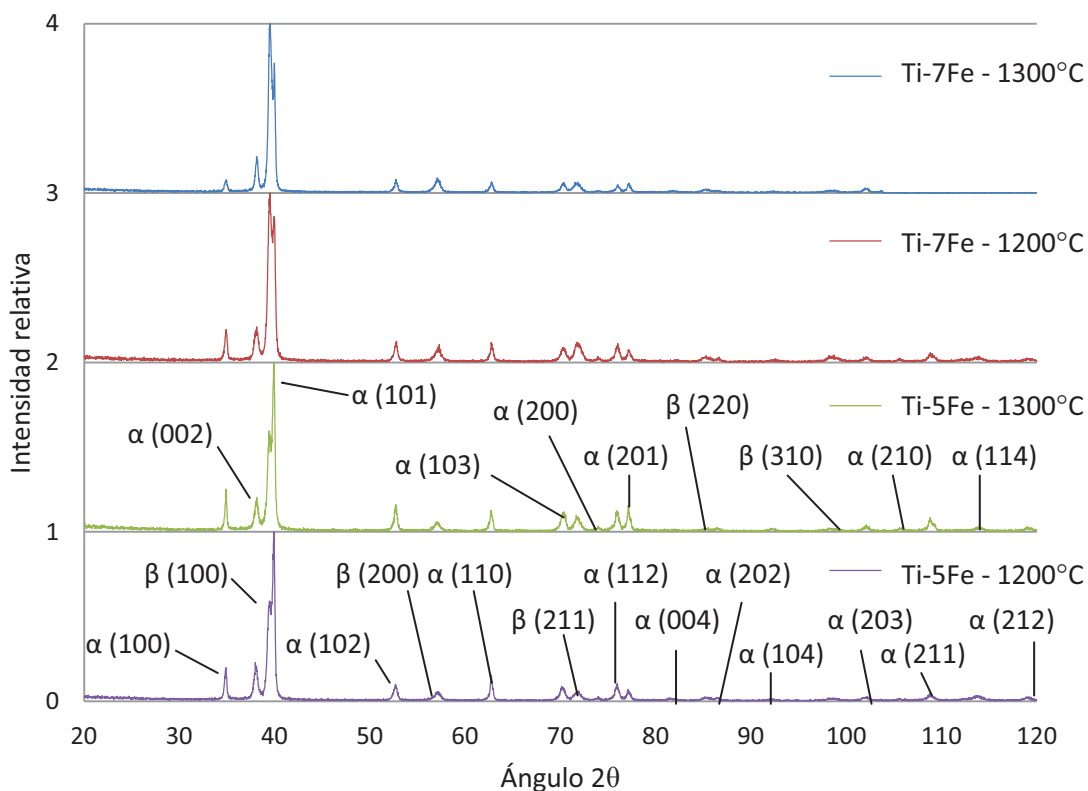


Figura 4.11- Difractogramas de los materiales sinterizados a diferentes temperaturas durante 1h

4.3.7. Análisis microestructural

El análisis microestructural ha sido realizado con un microscopio óptico y un microscopio electrónico de barrido para justificar los resultados obtenidos en este capítulo y para ofrecer información acerca de las microestructuras que presentan los materiales.

En la Figura 4.12 se muestran las microestructuras de ambos materiales a las tres temperaturas estudiadas antes de realizar el ataque Kroll en un microscopio óptico.

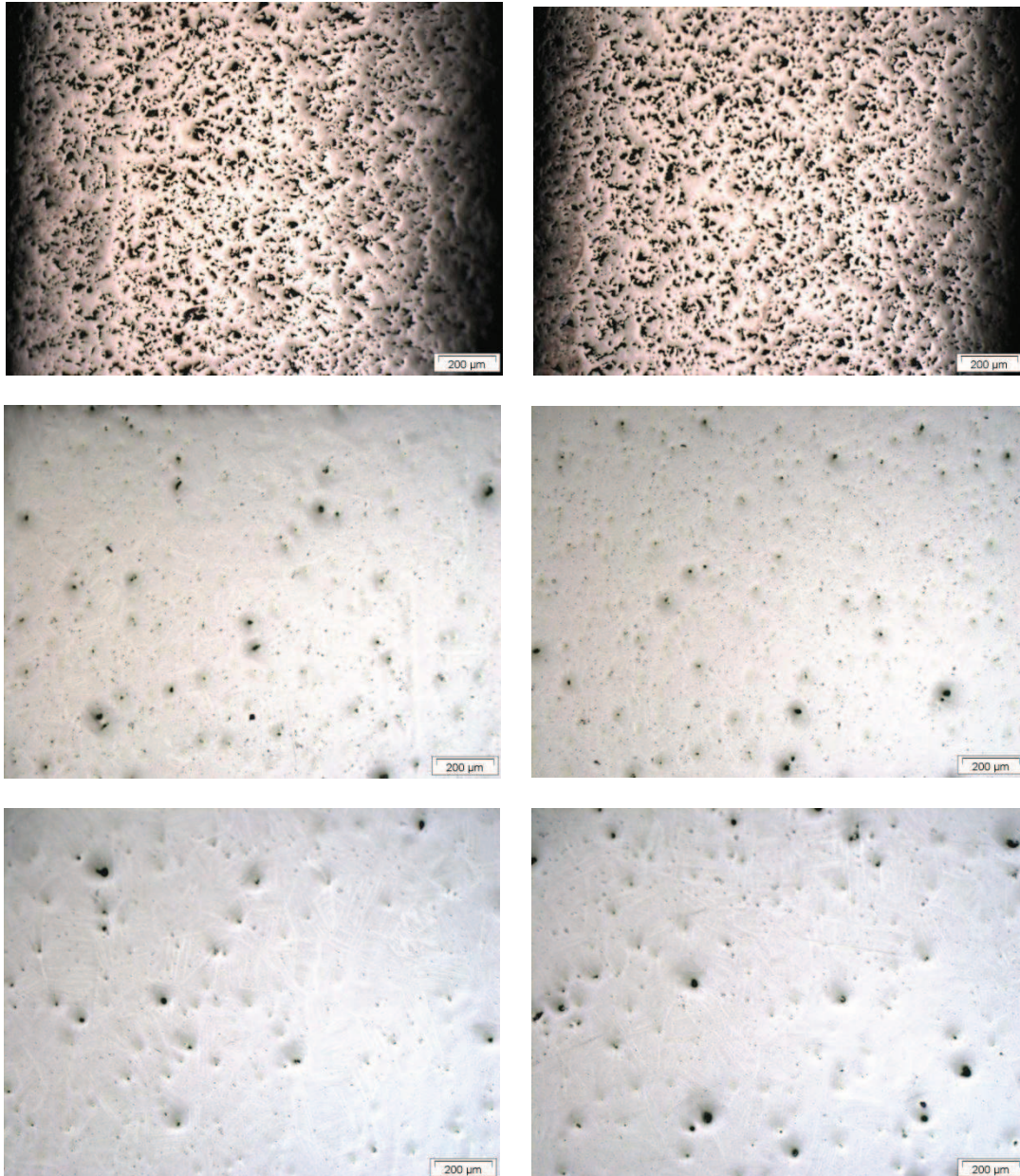


Figura 4.12 – De izquierda a derecha: Ti-5Fe, Ti-7Fe. De arriba hacia abajo: 900°C, 1200°C y 1300°C

Tal y como se observa, la porosidad en ambos materiales sinterizados a 900°C está distribuida de forma homogénea mostrando una geometría irregular, mientras que en los materiales sinterizados a 1200°C y 1300°C se aprecia una notable disminución de la porosidad, homogéneamente distribuida, así como una geometría del poro esférica. Entre los materiales sinterizados a 1200°C y 1300°C se percibe la disminución de la porosidad aunque no de forma tan significativa como sucedía al comparar con los materiales sinterizados a 900°C. Esto está de acuerdo con los valores de densidad medidos.

A continuación, en la Figura 4.13, se ilustra la microestructura de las muestras reflejadas en la Figura 4.12 tras haber sufrido el ataque Kroll, de manera que se revela la microestructura. En las muestras sinterizadas a 900°C no se aprecia con claridad la microestructura, debido a la elevada porosidad, mientras que en las muestras sinterizadas a 1200°C y 1300°C sí es posible observar distintas fases y características microestructurales. La característica más sobresaliente es el aumento de tamaño de grano que se observa en las probetas sinterizadas a la temperatura más alta. Para poder observar mejor las fases y su distribución, estudiaremos las imágenes tomadas por microscopía electrónica de barrido.

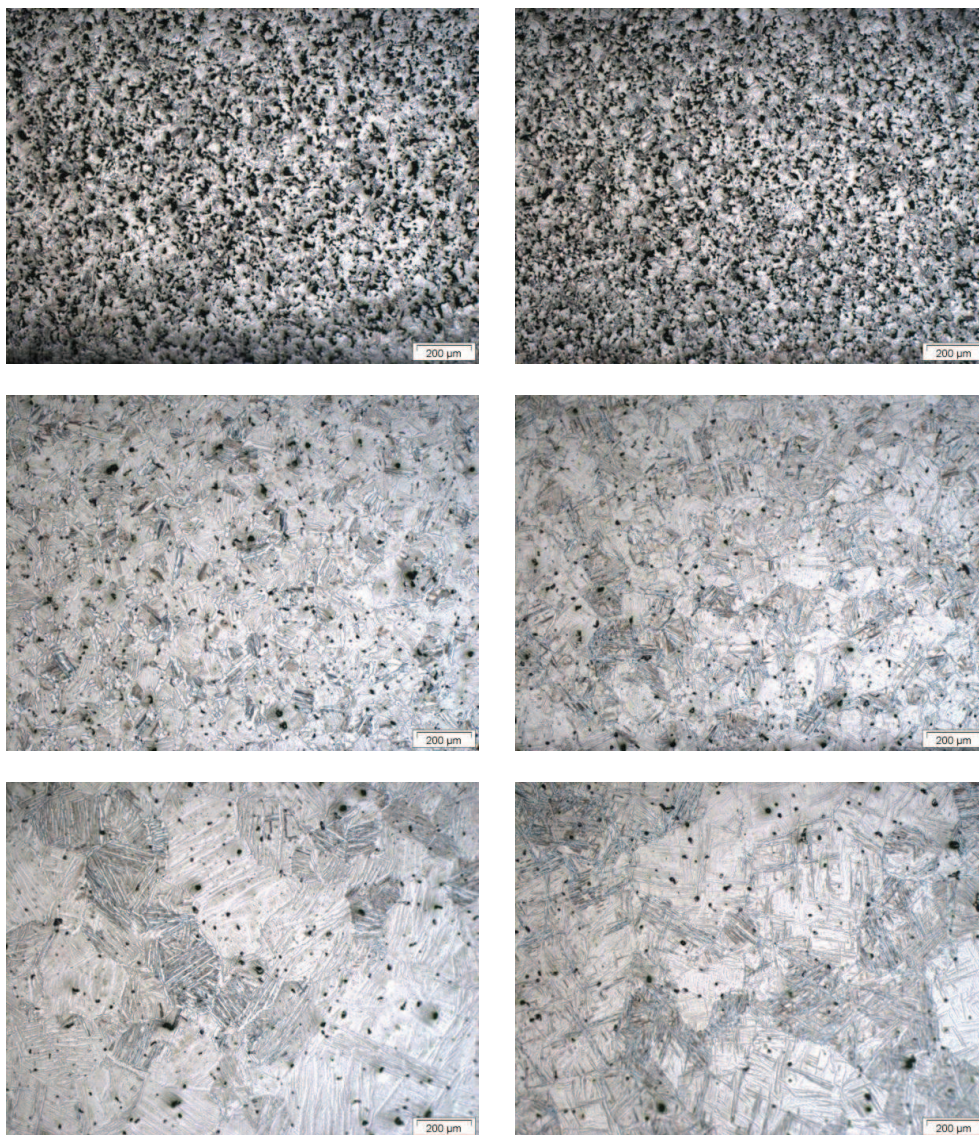


Figura 4.13 - De izquierda a derecha: Ti-5Fe, Ti-7Fe. De arriba hacia abajo: 900°C, 1200°C y 1300°C

En la Figura 4.14 se muestra la microestructura tanto del Ti-6.31%430 como del Ti-8%430 sinterizados a 900°C durante 1h, en imágenes tomadas mediante MEB en modo BSE. En estas imágenes se aprecian tres fases de distinto contraste, además de las áreas negras que corresponden con la porosidad. La fase gris oscura corresponde con Ti sin alear o Ti alfa, la fase gris medio contendrá Fe en disolución, y la fase más brillante con partículas de Fe sin disolver.

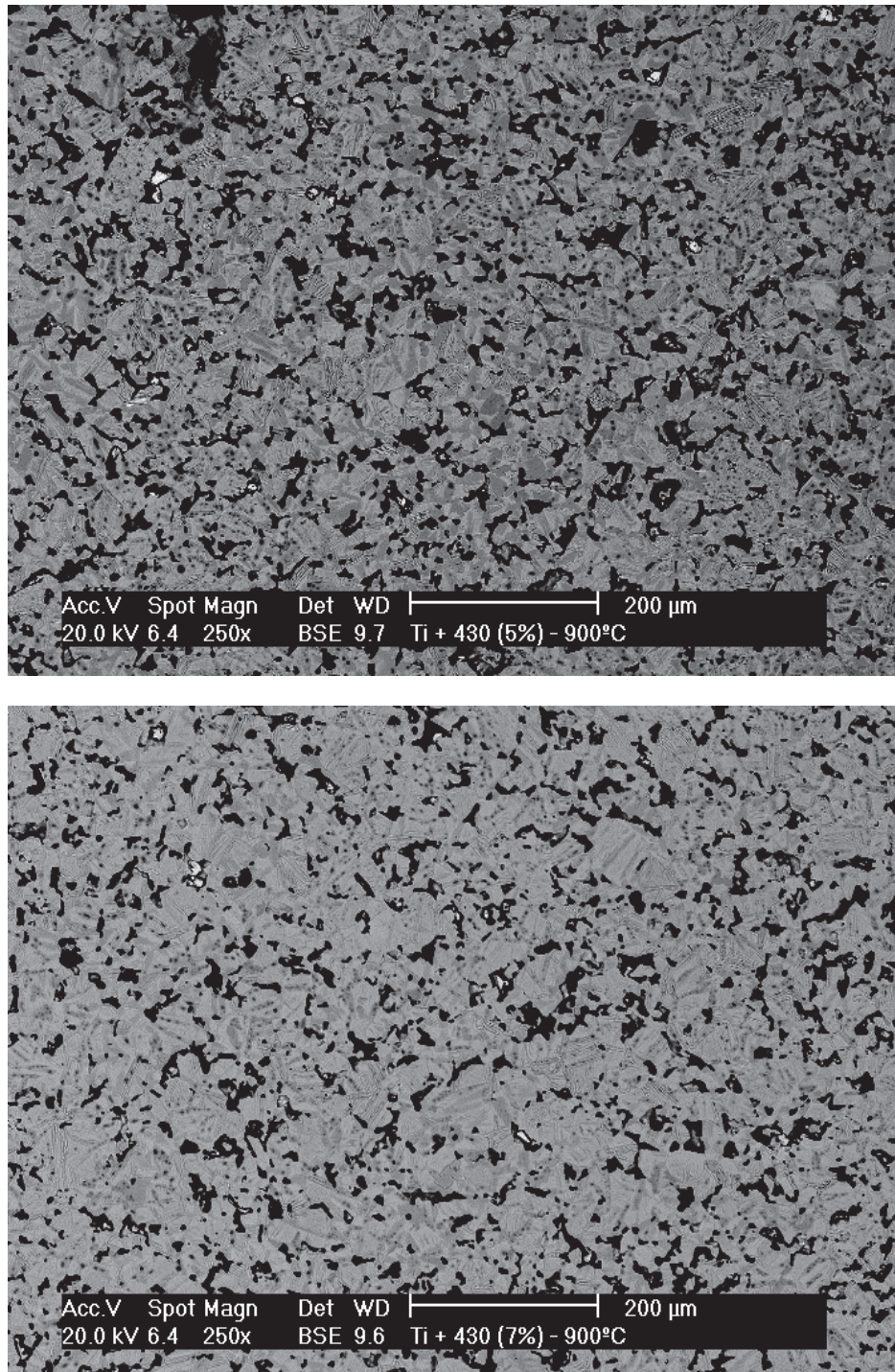


Figura 4.14 – Imagen de la microestructura de Ti-5Fe (arriba) y de Ti-7Fe (abajo) sinterizados a 900°C durante 1h

Como se aprecia en la imagen, la mayor parte del hierro ha difundido en el titanio a 900°C quedando sin disolver algunas partículas aisladas. Estas partículas son, posiblemente, aglomerados de hierro que presentan un tamaño superior al tamaño medio de partícula observado durante la caracterización del polvo.

Al aumentar la temperatura de sinterización disminuye la porosidad, observándose poros de tipo cerrado y de geometría esférica. Ello se muestra en las Figura 4.15, en la que la región oscura es α , la clara es β y la región de láminas es $\alpha+\beta$.

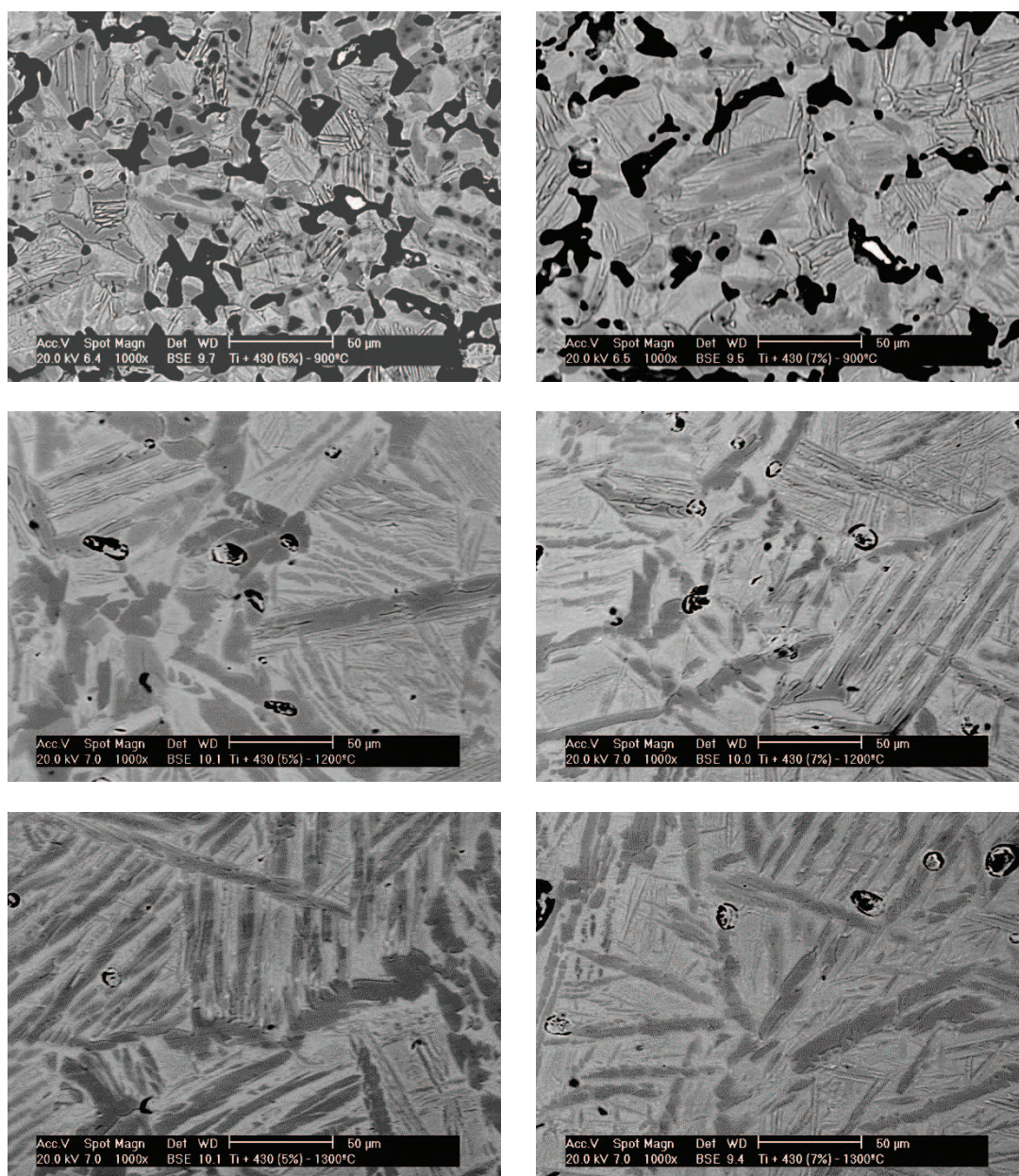


Figura 4.15 – Imágenes de la microestructura de Ti-5Fe (izquierda) y de Ti-7Fe (derecha) sinterizados a 900°C, 1200°C y 1300°C durante 1h

En la Tabla 4.6 se muestra el análisis por EDS de las diferentes regiones presentes en la microestructura.

Tabla 4.6 – Composición de las zonas presentes en las microestructuras de la Figura 4.12

Material	Temperatura	Región	Composición % en peso		
			Ti	Fe	Cr
Ti-5Fe	900°C	General	93.08	5.78	1.14
		α	100	0	0
		$\alpha+\beta$	92.98	5.90	1.12
		β	89.12	9.26	1.62
	1200°C	General	93.94	5.21	0.85
		α	100	0	0
		$\alpha+\beta$	93.22	6.07	0.71
		β	93.07	6.37	0.56
	1300°C	General	92.69	5.95	1.36
		α	100	0	0
		$\alpha+\beta$	93.18	5.63	1.19
		β	87.11	10.74	2.15
Ti-7Fe	900°C	General	92.41	6.33	1.26
		α	100	0	0
		$\alpha+\beta$	91.33	7.20	1.47
		β	92.78	5.92	1.30
	1200°C	General	91.87	6.61	1.52
		α	100	0	0
		$\alpha+\beta$	91.37	7.12	1.50
		β	91.13	7.22	1.65
	1300°C	General	92.22	6.49	1.29
		α	100	0	0
		$\alpha+\beta$	92.13	6.55	1.31
		β	89.49	8.85	1.66

El análisis general indica que la composición es correcta pues se obtiene el porcentaje de Fe esperado. Se comprueba que la fase gris más clara está compuesta por más cantidad de Fe, por lo que se corresponde con la fase β . Además, no se encuentra ningún intermetálico, lo que también es patente en el análisis por difracción de rayos x.

4.4. Caracterización mecánica

4.4.1. Ensayo de flexión

Los resultados obtenidos del ensayo de flexión se ilustran en la Figura 4.16.

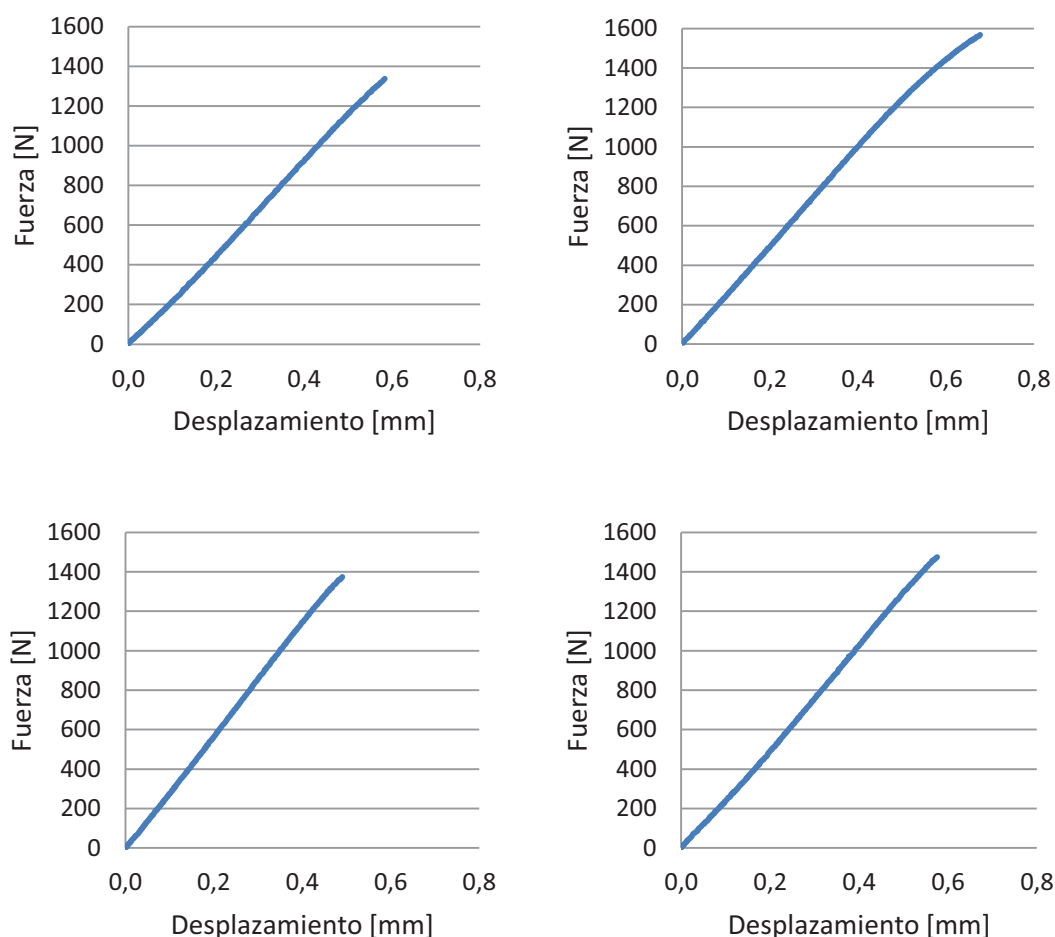


Figura 4.16 – Resultados del ensayo de flexión. De izquierda a derecha: Ti-5Fe y Ti-7Fe, respectivamente. De arriba hacia abajo: temperatura de sinterización, 1200°C y 1300°C

Se observa que para todas las mezclas, sin importar su temperatura de sinterización, la pendiente de la recta es muy similar y que sus cargas de rotura se encuentran entre 1350 y 1600N. Se aprecia que, al incrementar la temperatura de sinterización, disminuye el desplazamiento lo cual puede deberse a la disminución de la porosidad. Además, al aumentar el contenido de Fe se advierte un aumento de la carga de rotura así como un incremento del desplazamiento.

En la siguiente Figura se muestran los resultados obtenidos de TRS en función de la composición del material y de la temperatura.

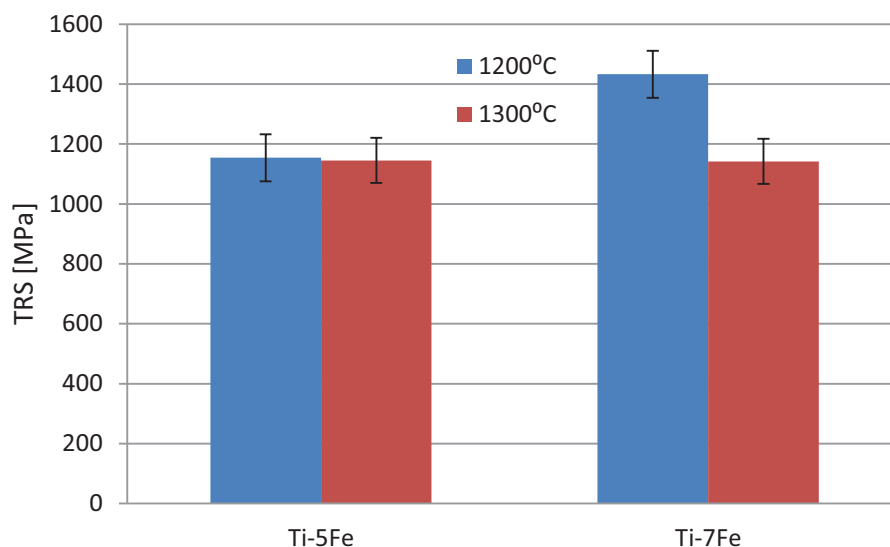


Figura 4.17 – TRS de los materiales sinterizados a diferentes temperaturas durante 1h

Para los materiales con un 5% de Fe, se observa que la resistencia no aumenta si no que disminuye de forma muy ligera al aumentar la temperatura de sinterización. Sin embargo, para los materiales con un 7% de Fe al aumentar la temperatura de sinterización se aprecia una clara disminución de resistencia tal y como se aprecia en los resultados obtenidos por otros investigadores [4].

La disminución de resistencia que se produce en los materiales Ti-7Fe sinterizados a 1300°C puede ser debido al crecimiento de tamaño de grano. El aumento del tamaño de grano con la temperatura puede deberse al aumento de tamaño de las láminas de α primaria, así como el aumento de tamaño de las regiones $\alpha+\beta$.

4.4.2. Ensayo de dureza

A continuación se muestran los resultados obtenidos del ensayo de dureza medidos en Vickers HV30.

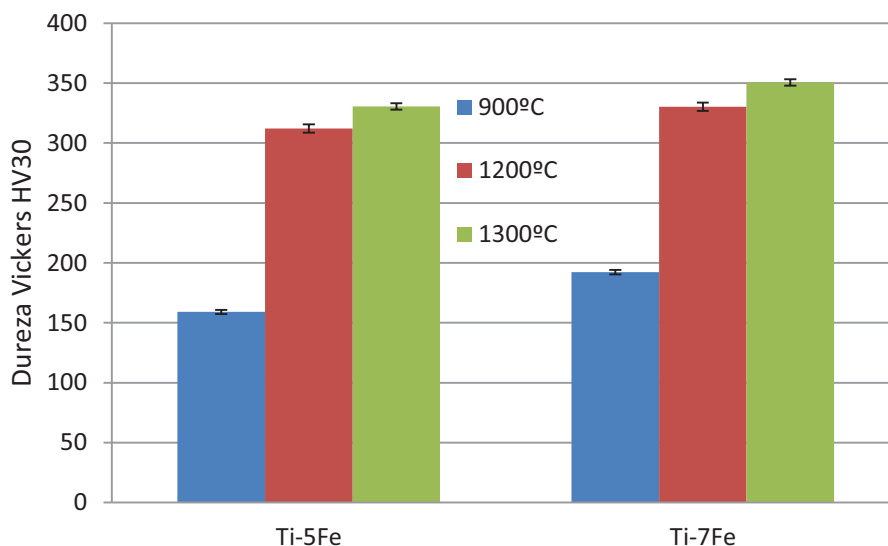


Figura 4.18 - Resultados del ensayo de dureza

Se aprecia una variación entre 153HV30 en Ti-6.31%430 y 137HV30 en Ti-8%430 entre las muestra sinterizadas a 1200C y las sinterizadas a 900C. Por otro lado, la diferencia entre sinterizar a 1200C y a 1300C es significativamente inferior pues es de 18HV30 en Ti-6.31%430 y 20HV30 en Ti-8%430.

Comparando con los resultados obtenidos por otros investigadores en trabajos previos [3] en los que se obtuvieron valores de dureza para el Ti elemental de 170 y 195HV30 sinterizados a 1200° y 1300°C respectivamente; podemos concluir que la introducción de Fe como fuente principal de elementos de aleación aumenta la dureza de la composición.

Los valores de dureza mostrados en la Figura 4.18 presentan una clara tendencia ascendente con la temperatura de sinterización. Este hecho también está relacionado el aumento de densidad relativa a medida que aumenta la temperatura de sinterización. Para bajos contenidos de Fe y bajas temperaturas de sinterización, la porosidad introducida por el Fe hace que los valores de dureza sean bajos, mientras que a altos contenidos de Fe, y aumentando la temperatura de sinterización, se observa un claro aumento de la dureza. Este hecho se deriva de la fuerte dependencia de la dureza con la densidad relativa.

4.4.3. Análisis químico

En la Figura 4.19 se muestran los contenidos de O y N de los materiales Ti-5Fe y Ti-7Fe sinterizados a diferentes temperaturas durante 1h. En la misma figura también se muestran los contenidos de O y N de las mezclas de polvos iniciales. En todos los casos se observa un incremento del contenido de O y N de los materiales sinterizados respecto al contenido de los polvos iniciales. Ello implica la incorporación de intersticiales durante el proceso de sinterización.

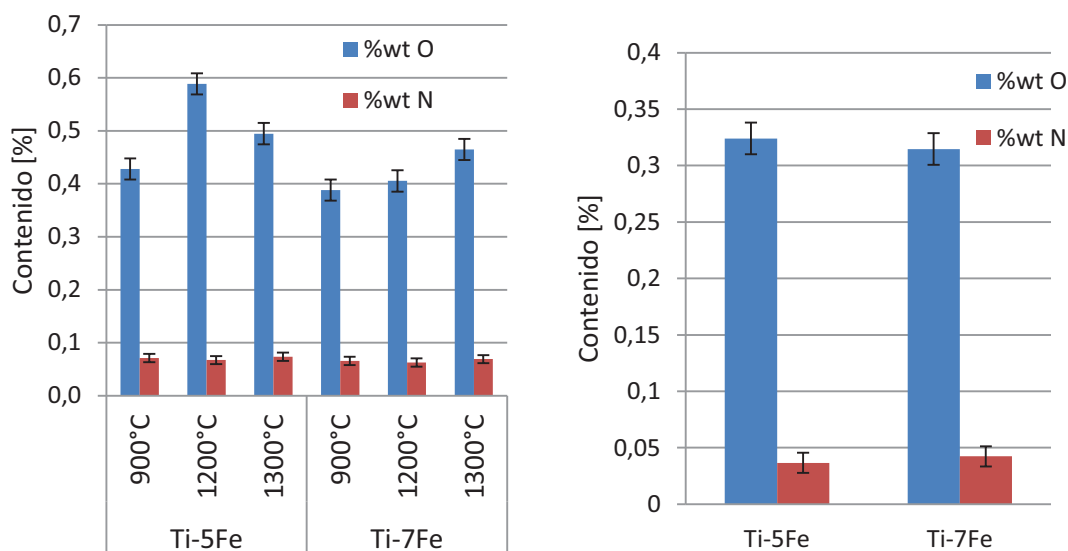


Figura 4.19 - Comparación del contenido de O y N de los materiales sinterizados a diferentes temperaturas durante 1h con el polvo de las composiciones

El contenido de nitrógeno presente en los materiales sinterizados aumenta con la temperatura de sinterización, si bien dicho aumento no es significativo. El responsable del aumento de dureza con la temperatura es el incremento en el contenido de oxígeno de las muestras.

Por su parte, el contenido de oxígeno presente en el Ti-7Fe aumentó con la temperatura de sinterización mientras que el contenido de oxígeno del Ti-5Fe presentó los mayores valores a una temperatura de sinterización de 1200°C; que es inferior a la máxima utilizada.

Comparando con los resultados obtenidos por otros investigadores en trabajos previos [4] en los que se obtuvieron valores de contenido en oxígeno para el Ti elemental de 0.34 y 0.35% sinterizados a 1200° y 1300°C respectivamente.

4.4.4. Comparación de las propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de las aleaciones de Ti dependen del procesado, de la porosidad y de otras características del material. La comparación de los resultados con los datos de la bibliografía no es sencilla pues el autor no siempre especifica todas las condiciones influyentes empleadas. Por lo tanto, dicha comparación se hace a modo orientativo con la finalidad de evaluar el diseño de las aleaciones propuestas. En la Tabla 4.7 se muestran las propiedades mecánicas obtenidas en las familias de materiales estudiadas en este trabajo. Se han seleccionado los materiales en las condiciones de procesado en las que presentan una resistencia media más elevada. En todos los casos, las propiedades mecánicas se han medido a temperatura ambiente, tras la sinterización y sin ningún tratamiento térmico ni mecánico posterior.

Tabla 4.7 - Selección de las mejores propiedades mecánicas

Material	Resistencia a flexión [MPa]	Deformación a rotura [%]	Dureza HV30	Densidad relativa [%]
Ti-6.31%430	1154	3	312	91.0
Ti-8%430	1432	3.8	330	93.1

En la Tabla 4.8 se muestran las condiciones de procesado de los materiales seleccionados en la Tabla 4.7.

Tabla 4.8 - condiciones de procesado de los materiales mostrados en la Tabla 4.10

Material	Temperatura de sinterización [°C]	Presión de compactación [MPa]
Ti-6.31%430	1200	700
Ti-8%430	1200	700

En la Tabla 4.9 se muestran las propiedades de la aleación Ti-6Al-4V comercial junto con algunas aleaciones de Ti de bajo coste [37, 43, 44]. Hay que tener en cuenta que los datos incluidos en esta tabla se refieren a aleaciones obtenidas por métodos de metalurgia convencional, no por pulvimetalurgia, y la resistencia que se muestra es resistencia a tracción.

Tabla 4.9 - Propiedades mecánicas de las aleaciones Ti-6Al-4V y de algunas de bajo coste

Aleación	Estado*	Resistencia [MPa]	Deformación [%]
Ti-6Al-4V	Recocido	900	14
	STM	1172	10
Tikrutan LT35	Recocido	780	8
	STM	955	14
Timetal LCB	ST	1020	13
	STM	1296	6
Timetal 62S	Recocifo	895	10
	STM	1055	-
RMI Low-cost alloy	Recocido	965	20

*STM= solubilización + temple + maduración

ST= solubilización + temple

Las propiedades mecánicas de los materiales desarrollados en este estudio se pueden comparar con las de aleaciones pulvimetalúrgicas de Ti encontradas en la bibliografía (ver Tabla 4.10). Según los datos obtenidos en la bibliografía, la ductilidad de las aleaciones decrece cuando disminuye la densidad relativa, por lo que los bajos valores de deformación obtenidos en este estudio tienen una clara vinculación con la baja densidad relativa alcanzada. En todos los casos, los materiales obtenidos en este estudio, presentan densidades relativas por debajo del 95%, por lo que la ductilidad de los mismos se ve afectada. Según los datos de la bibliografía, la resistencia no es tan dependiente de la densidad, si bien es ligeramente más alta en los materiales más densos. Por tanto, en los materiales desarrollados no se esperan grandes aumentos de resistencia con densidades por encima del 95%.

Tabla 4.10 - Propiedades mecánicas de aleaciones obtenidas por vía pulvimetalúrgica [27, 45, 46, 47]

Aleación	Tratamiento térmico*	Resistencia [MPa]	Deformación [%]	Densidad [%]
Ti-6Al-4V	Sinterizado	840	3.7 (SPG)**	96.5
		870	14.5 (HDH)**	97.0
		923	6.3 (SPG)**	99.1
	HIP	945	17 (HDH)**	100
		966	13	100
	STM	926	19	99.6
		954	12	97.7
Ti-2Fe	Sinterizado	773	10	-
	Temple	1027	1.3	-
	STM	942	16	-
Ti-4Fe	Sinterizado	870	10	-
	STM	1102	15	-
Ti-6Fe	Sinterizado	950	5	-
	Temple	1400	1.7	-
	STM	1130	7	-

*STM= solubilización + temple + maduración
HIP= hot isostatic pressing

** (SPG)= polvo base tipo esponja
(HDH)= polvo base tipo HDH

En la Tabla 4.11 se recogen los resultados más significativos del estudio realizado por P. G. Esteban [4]. Se recogen únicamente los resultados de los materiales procesados en las mismas condiciones (presión de compactación y temperatura de sinterización) que en este estudio.

Tabla 4.11 - Selección de las mejores propiedades de algunos materiales estudiados por P. G. Esteban [4]

Familia	Material	Resistencia a tracción [MPa]	Deformación a rotura [%]	Dureza HV30	Densidad relativa [%]
Ti-xFe (ASC100.29)	Ti-5Fe	709	1.4	282	90.5
	Ti-7Fe	594	1.2	257	86.4
Ti-xFe (Carbonilo)	Ti-5Fe	881	1.8	322	95.7
	Ti-7Fe	840	1.6	296	92.1
Ti-7Fe	8%430	700	1.6	238	87.7

Comparando los resultados obtenidos en este estudio con los obtenidos por P. G. Esteban podemos afirmar que la disminución del tamaño del polvo influye significativamente en las propiedades mecánicas del material ya que no sólo se ha alcanzado una mayor resistencia, si no que se ha logrado obtener mayor dureza y una superior deformación a rotura.

En los materiales que contenían un 5% de Fe obtuvo un máximo de 881MPa de resistencia a tracción mientras que el material Ti-5Fe de este estudio ha alcanzado un valor de 1154MPa de resistencia a flexión, lo que supone un aumento del 31%. En Este estudio los materiales han logrado un valor de 312HV30 lo que supone una disminución muy ligera con respecto al resultado obtenido por Esteban con un material Ti-5Fe (Carbonilo). Cabe destacar que la deformación obtenida a rotura ha sido un 66% superior.

En lo que se refiere a los materiales Ti-7Fe, si comparamos el Ti-8%430 del estudio previo de Esteban con este estudio se observa un aumento de 700MPa a 1432MPa, lo que supone un incremento del 105%; tal y como se aprecia en la Tabla 4.12. Se advierte un aumento de dureza del 38%, de densidad del 6% y de deformación a rotura del 137%.

Tabla 4.12 - Comparativa del material Ti-8%430 de este estudio con el mismo material estudiado por P. G. Esteban

	Ti-8%430 (P. G. Esteban)	Ti-8%430 (Este estudio)	Diferencia [%]
Resistencia [MPa]	700	1432	+105
Dureza HV30	238	330	+38
Densidad relativa [%]	87.7	93.1	+6
Contenido de oxígeno [%]	0.375	0.405	+8
Deformación a rotura [%]	1.6	3.8	+137

Tal y como se aprecia, el uso de un tamaño de polvo menor implica un aumento notable de las propiedades mecánicas principales, siempre y cuando el resto de variables de procesado permanezcan constantes.

Con respecto a la aleación Ti-6Al-4V procesada por vía pulvimetalúrgica por sinterizado, mostrada en la Tabla 4.10, podemos concluir que los dos materiales de este estudio poseen una resistencia bastante superior, y una densidad y deformación a rotura inferiores.

Los valores de resistencia obtenidos rivalizan incluso con los de materiales no obtenidos por vía pulvimetalúrgica, como los mostrados en la Tabla 4.9, a pesar de que los materiales de este estudio no han sido sometidos ni a tratamiento térmicos ni a tratamientos mecánicos posteriores.

5. Conclusiones

Se han diseñado aleaciones de Ti con el fin de alcanzar una reducción de costes. Se han procesado satisfactoriamente mediante técnicas pulvimetalúrgicas convencionales; sin necesidad de realizar ningún tratamiento térmico ni post-procesado de los materiales.

En este estudio se han identificado y analizado algunas de las variables que intervienen en las etapas de prensado y sinterización de los materiales, así como en las propiedades mecánicas medidas en los mismos. Las conclusiones relativas a las etapas de procesado y a la caracterización mecánica de los materiales, se exponen a continuación.

Respecto a la etapa de prensado

- La densidad alcanzada por los materiales en verde ha sido muy similar con ambos porcentajes de hierro, alcanzando los 79.3MPa de máxima; mientras que la resistencia en verde ha sido superior en el Ti-5Fe, alcanzando un valor de 37.5MPa.

Respecto a la etapa de sinterización

- Los materiales Ti-7Fe presentan mayores densidades, densificaciones y variaciones dimensionales que los de Ti-5Fe, lo que indica que el mayor contenido de aleantes activa la sinterización.
- Las variaciones dimensionales son elevadas en todos los casos, alcanzando en algunos materiales contracciones dimensionales de hasta el 7.9%.
- La densidad de los materiales aumenta con la temperatura de sinterización en todos los materiales. Se han obtenido densidades máximas en torno al 96% de la teórica a 1300°C.
- La difusión de Fe es simétrica y progresiva, en función de la temperatura, en ambos materiales.
- Todos los materiales sinterizados han presentado microestructuras que no presentan intermetálicos Ti-Fe

Respecto a la caracterización mecánica

- Se han alcanzado valores de resistencia satisfactorios para algunas de las composiciones y condiciones de procesado empleadas. La deformación a rotura de los materiales es baja en todos los casos, alcanzando valores entre 1.6 y 3.8%; como es común en los materiales pulvimetalúrgicos que presentan porosidad residual.
- En la mayoría de las familias se han encontrado correlaciones satisfactorias de la densidad relativa de los materiales con la resistencia y dureza de los mismos.
- Los valores de densidad relativa, dureza, deformación a rotura y resistencia incrementan notablemente cuando, manteniendo todos los demás parámetros de procesado, se disminuye el tamaño de polvo de partida.

6. Futuras líneas de investigación

Las investigaciones futuras sobre el desarrollo de aleaciones de titanio de bajo coste deben tener como objetivos la disminución del coste de la composición, la optimización del procesado por pulvimetalurgia y la evaluación de las propiedades que presenten dichas aleaciones. Por ello, se proponen las siguientes líneas de trabajo:

Estudio de la densidad en verde del material usando otras condiciones de prensado como, por ejemplo, el uso de lubricantes internos.

Estudio de las propiedades del material variando algunos parámetros de la sinterización como son el tiempo y temperatura de sinterización y la velocidad de enfriamiento y calentamiento. Estos parámetros influyen significativamente en el tipo de microestructura y en las propiedades mecánicas del material.

Fabricación de las aleaciones estudiadas en este proyecto usando un tamaño de polvo más fino tanto del acero inoxidable 430 como del titanio con el fin de optimizar las propiedades mecánicas de los materiales.

Caracterización no sólo mecánica de los materiales. Para ello, deberían evaluarse sus propiedades mediante ensayos de otro tipo como son corrosión, estabilidad térmica y oxidación.

Estudio de la influencia de los elementos de aleación, variando la cantidad de los mismos, sobre los resultados obtenidos. Para ello se requeriría la realización de un estudio térmico mediante DTA, TG y dilatometría.

7. Referencias

- [1] C. Leyens, M. Peters, Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications, Wiley-VCH, 2003.
- [2] M. J. Donachie, Titanium. A Technical Guide, USA, ASM International, 1988.
- [3] G. Lütjering, J. C. Williams, Titanium, Springer, 2003.
- [4] P. G. Esteban, Diseño y procesado por vía pulvimetalúrgica convencional de aleaciones de Ti de bajo coste, Tesis Doctoral, Universidad Carlos III de Madrid, 2009.
- [5] James C. Williams, Edgar A. Starke, Jr., Progress in structural materials for aerospace systems, Acta Materialia 51, 5775-5799, 2003.
- [6] Información disponible en la página web de la NASA. El vínculo web es el siguiente: http://www.nasa.gov/centers/dryden/espanol/FS-030-DFRC_espanol.html#backtotop
- [7] M. Geetha et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopedic implants-A review. Progress in Materials Science 54, 397-425. 2009.

- [8] Imagen disponible en la página web de Sandvik. El vínculo web es el siguiente: <http://www.sandvik.coromant.com/en-gb/industrysolutions/medical/pages/default.aspx>
- [9] Imagen disponible en la página web de New Dental Implants. El vínculo web es el siguiente: <http://www.newdentalimplants.org/titanium-dental-implants>
- [10] Opportunities for Low Cost Titanium in Reduced Fuel Consumption, Improved Emissions, and Enhanced Durability Heavy-Duty Vehicles. Study by EMHK Technologies for Oak Ridge National Laboratory and US Department of Energy. 2002.
- [11] Imagen disponible en la página web de Ducati. El vínculo web es el siguiente: <http://www.ducati-motorcycle-parts.com/ducati-1098-titanium-racing-connecting-rod-15620191a.aspx>
- [12] Imagen disponible en la página web de CRF's Only. El vínculo web es el siguiente: http://www.crfsonly.com/catalog/product_info.php/products_id/3992
- [13] Imagen disponible en la página web de Helios Bike. El vínculo web es el siguiente: http://www.heliosbikesusa.com/p_fr_tt.htm
- [14] Imagen disponible en la página web de RTI International Metals. El vínculo web es el siguiente: <http://es.rtiintl.com/sporting-equipment.html>
- [15] Imagen disponible en la página web de Pinnacle Armor. El vínculo web es el siguiente: <http://www.pinnaclearmor.com/body-armor/dragon-skin/>
- [16] R. O. Suzuki, T. N. Deura, R. Ishii, T. Matsunaga, T. N. Harada, M. Wakino, K. Ono, Titanium Powder Preparation From $TiCl_4$ in the Molten Slat, Powder Metallurgy World Congress, Kyoto, Japan, 2000.
- [17] C. E. Shamblen, A. P. Woodfield, Progress in Titanium-Alloy Hearth Melting, GE Aircraft Engines, USA, 2002.
- [18] Imagen disponible en la página web de Direct Industry. El vínculo web es el siguiente: <http://www.directindustry.com/prod/scientific-forming-technologies/2d-3d-cad-software-53703-353591.html>
- [19] F. Cardarelli. Materials Handbook: A Concise Desktop Reference, Springer, 2008.
- [20] C.G. MaCracken, C. Motchenbacher, D.P. Barbis. Review of Titanium powder production methods. International Journal of Powder Metallurgy, vol. 46, nº 5, pp. 19-26. 2010.
- [21] C. G. McCracken, D. P. Barbis and R. C. Deeter. Key characteristics of hydride-dehydride titanium powder. International Journal of Powder Metallurgy, vol. 54, nº 3, pp.180-183. 2011.
- [22] T. Whitton, Plasma Atomization: A Unique Process for Producing High Purity Biomedical Powders with Exceptional Sphericity, AP&C Advanced Powders and Coatings, Inc, 2005.

- [23] M. Qian. Cold compaction and sintering of titanium and its alloys for near-net-shape or preform fabrication. *International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 46, issue 6, pp.29-44, 2010.
- [24] J. Alcock, D. Stephenson, *The Powder Injection Moulding Process*, Materials World, pp.629-630, 1996.
- [25] D. Abbot, *Laser Forming of Titanium Alloys*, Materials World, vol. 7, no. 6, pp.328-330, 1999.
- [26] F. H. Froes, Cost effective synthesis, processing and applications of light-weight metallic materials, *Materials Technology*, vol. 21, pp.94-101, 2006.
- [27] T. Saito, A cost-effective P/M titanium matrix composite for automobile use, *Advanced Performance Materials*, vol. 2, pp.121-144, 1995.
- [28] O. M. Ivasishin, Cost-effective manufacturing of titanium parts with powder metallurgy approach, *Materials Forum*, vol. 29, pp.1-8, 2005.
- [29] R. P. Siqueira, H. R. Z. Sandim, A. O. F. Hayama, V. A. R. Henriques, Microstructural evolution during sintering of the blended elemental Ti-5Al-2.5Fe alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 476, pp.130-137, 2009.
- [30] F. Sun, K. O. O. Yu, Development of cost effective blended elemental powder metallurgy Ti alloys, *innovations in Titanium Technology*, pp.19-27, 2007.
- [31] M. Hagiwara, S. Emura, Blended elemental P/M synthesis of titanium alloys and titanium alloy-based particulate composites, *Progress in Powder Metallurgy*, Pts 1 and 2, vol.534-536, pp.777-780, 2007.
- [32] M. Hagiwara, S. Emura, Blended elemental P/M synthesis and property evaluation of Ti-1100 alloy, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 352, pp.85-92, 2003.
- [33] M. Hagiwara, S. Emura, Y. Kawabe, S. J. Kim, Low cost synthesis of P/M Ti alloys and Ti-based particulate composites with improved high cycle fatigue strength, *Non-Aerospace Applications of Titanium*, pp.21-28, 1998.
- [34] Y. Liu, L. F. Chen, H. P. Tang, C. T. Liu, B. Liu, B. Y. Huang, Design of powder metallurgy titanium alloys and composites, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 418, pp.25-35, 2006.
- [35] F. H. Froes, H. Friedrich, J. Kiese, D. Bergoint, Titanium in the family automobile: The cost challenge, *Jom*, vol. 56, pp.40-44, 2004.
- [36] H. Friedrich, J. Kiese, H. G. Haldenwanger, A. Stich, Titanium in Automotive Applications-Nightmare, Vision, or Reality, *Proceedings, 10th World Conference on Titanium*, Weinheim, Germany, pp.3393-3402, 2003.
- [37] R. Boyer, G. Welsch, E. W. Collings, *Material Properties Handbook: Titanium Alloys*. ASM International, 1998.

- [38] B. Liu, Y. P. Li, H. Matsumoto, Y. B. Liu, A. Chiva, Thermomechanical characterization of P/M Ti-Fe-Mo-Y alloy with fine lamellar microstructure, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, issue 6, pp.2345-2352, 2011.
- [39] Oxygen and Nitrogen Determination. Inert Gas Fusion Instruments. LECO, 2007.
- [40] Oxygen, Nitrogen and Hydrogen Determination in Refractory Metals - Inorganic Application Note - TCH600 - Rev. 0: LECO Corporation, 2005.
- [41] ASTM E-1409 Standard Test Method for determination of oxygen and nitrogen in titanium and titanium alloys by the inert gas fusion technique, USA: ASTM International, 2005.
- [42] ASTM E-1937 Standard Test Method for determination of nitrogen in titanium and titanium alloys by the inert gas fusion technique, USA: ASTM International, 2004.
- [43] Guide to engineered materials (GEM2002), *Advanced materials & processes*, vol.159, pp.29-184, 2001.
- [44] Y. Kosaka, S. P. Fox, K. Faller, S. H. Reichman, Properties and processing of TIMETAL LCB, *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol.14, pp.792-798, 2005.
- [45] V. S. Moxson, O. N. Senkov, F. H. Froes, Production and applications of low cost titanium powder products, *International Journal of Powder Metallurgy*, vol.34, pp.45-53, 1998.
- [46] T. Fujita, A. Ogawa, C. Ouchi, H. Tajima, Microstructure and properties of titanium alloy produced in the newly developed blended elemental powder metallurgy process, *Materials Science and Engineering: A*, vol.213, pp.148-153, 1996.
- [47] K. Majima, T. Isono, K. Shouji, Effect of heat treatment on the sintered Ti-Fe alloys *Sintering* 87, vol.1, pp.599-604, 1987.